



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

ZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU Z FUGÁTU

PHOSPHORUS RECOVERY FROM LIQUID DIGESTATE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Heger

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Touš, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství
Student: **Bc. Jan Heger**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Procesní inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Michal Touš, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Získávání fosforu z fugátu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se zabývá experimentálním ověřením možnosti získání fosforu z fugátu srážením struvitu. Práce má za cíl experimentálně zjistit vhodné podmínky procesu. Součástí práce je i sestavení experimentálního zařízení.

Cíle diplomové práce:

- rešerše na téma získávání fosforu srážením struvitu
- sestavení experimentálního zařízení
- provedení a vyhodnocení experimentů

Seznam doporučené literatury:

ESCUDERO, Ania, Fernando BLANCO, Arrate LACALLE a Miriam PINTO. Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. Journal of Environmental Chemical Engineering [online]. 2015, 3(1), 413-419 [cit. 2020-09-29]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2015.01.004

VIDLÁŘOVÁ, Petra. Studium vybraných možností nakládání s digestátem a fugátem [online]. Ostrava, 2015 [cit. 2020-09-29]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/108032>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Zaměřením této práce je možnost získání fosforu z fugátu. Teoretická část práce je zaměřena na shrnutí aktuální situace ohledně obnovy fosforu. V provedené rešerši jsou shrnuty podstatné informace o metodě srážení struvitu, kterou je fosfor získáván ve formě struvitu, který je možné dále využít jako hnojivo. Na základě informací o procesu bylo navrženo experimentální zařízení pro získávání fosforu ve formě struvitu odpovídající svou povahou průmyslovému měřítku. Jedná se o válcovou nádobu s kuželovým dnem, ve kterém je fugát s chemikáliemi promícháván míchadlem. Na vytvořeném zařízení byla experimentem testována funkčnost zařízení. Výsledky experimentu byly zanalyzovány metodou XPS, která potvrdila vznik struvitu. Pro budoucí provoz byly navrženy úpravy zařízení a předúpravy fugátu, které by mohly zlepšit celý proces i jeho výsledky.

Klíčová slova

Fosfor, fugát, digestát, srážení struvitu, získávání fosforu, hnojivo

Abstract

The focus of this thesis is the possibility of obtaining phosphorus from liquid digestate. The theoretical part of the thesis is focused on summarizing the current situation regarding phosphorus recovery. The research summarizes the essential information about the method of struvite precipitation, by which phosphorus is obtained in the form of struvite, which can be further used as a fertilizer. Based on the process information, an experimental device was designed to obtain phosphorus in the form of struvite, corresponding to industry standards. It is a cylindrical vessel with a conical bottom, in which the liquid digestate with the chemicals is mixed with a stirrer. The functionality of the device was tested experimentally on the created device. The results of the experiment were analyzed by XPS method, which confirmed the formation of struvite. For future operation, modifications of the device and pre-treatment of the liquid digestate were proposed, which could improve the whole process and its results.

Keywords

Phosphorus, liquid digestate, digestate, struvite precipitation, phosphorus recovery, fertilizer

Bibliografická citace

HEGER, Jan. *Získávání fosforu z fugátu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132659>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce Michal Touš.

Prohlášení

Prohlašuji, že diplomovou práci jsem vypracoval samostatně, pod odborným vedením Ing. Michala Touše, Ph.D. Současně prohlašuji, že všechny zdroje obrazových a textových informací, ze kterých jsem čerpal, jsou řádně citovány v seznamu použitých zdrojů.

V Brně dne 21. 5. 2021

.....
Bc. Jan Heger

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce, Ing. Michalu Toušovi, Ph.D., za cenné rady, trpělivost a odborné vedení mé práce. Dále bych chtěl poděkovat technickému pracovníkovi Aleši Humlíčkovi za pomoc při konstrukci experimentálního zařízení. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině za podporu jak při vykonávání této práce, tak po celé studium.

Obsah

Úvod.....	13
1 Základní prvky řešení problematiky.....	15
1.1 Fosfor	15
1.1.1 Vlastnosti a výskyt fosforu	15
1.1.2 Koloběh fosforu	16
1.1.3 Aktuální situace.....	17
1.2 Digestát a fugát	21
1.2.1 Digestát.....	21
1.2.2 Fugát.....	23
1.2.3 Separace digestátu na fugát a separát	24
1.2.4 Nakládání s digestátem a fugátem.....	26
1.3 Struvit	27
2 Metody odstraňování a získávání fosforu	29
2.1 Odstraňování fosforu	29
2.1.1 Biologické odstraňování fosforu	29
2.1.2 Chemické odstraňování fosforu	31
2.2 Možnosti získávání fosforu	31
2.2.1 Srážení z kapalné fáze	33
2.2.2 Mokrý chemický procesy	33
2.2.3 Termické zpracování.....	33
3 Získávání fosforu srážením struvitu	35
3.1 Srážecí reakce.....	35
3.1.1 Nukleace	35
3.1.2 Růst	35
3.1.3 Aglomerace.....	36
3.1.4 Indukční doba	36
3.1.5 Rozpustnost.....	37
3.2 Faktory ovlivňující reakci	38
3.2.1 Molární poměry	38
3.2.2 pH	39
3.2.3 Teplota.....	40
3.2.4 Míchání	40
3.2.5 Přítomnost kompetitivních iontů	40
3.2.6 Srážecí činidla.....	41
3.3 Získaný produkt.....	42
3.4 Konkrétní příklady technologií	43
3.4.1 The Pearl®.....	43
3.4.2 AirPrex	44
3.4.3 NuReSys.....	45
3.4.4 PRISA	46
3.5 Ekonomické zhodnocení procesu.....	46
4 Návrh experimentálního zařízení.....	49

4.1	Jednotlivé části zařízení a hlavní rozměry	49
4.2	Míchadlo	52
4.3	Připojená příslušenství	55
4.4	Finální podoba zařízení	57
5	Experimentální měření	59
5.1	Vybraná činidla	59
5.2	Stanovení podmínek pro experiment	59
5.3	Průběh experimentu	61
5.4	Analýza produktu	65
5.5	Diskuze experimentu	66
6	Závěr	69
	Seznam použitých zdrojů	70
	Seznam obrázků	79
	Seznam tabulek	80
	Seznam zkratk a symbolů	81
	Seznam příloh	82

Úvod

Fosfor je základní, ale omezený a neobnovitelný zdroj, který nelze nahradit žádným jiným prvkem. Je nezbytný pro náš potravinový systém a vlastní zdraví. Proto je potřeba, aby se moderní zemědělství více zaměřilo na odpovědné využívání přírodních zdrojů. V dnešní době zemědělství čelí výzvě fungovat co nejefektivněji, udržitelněji a způsobem, který je co nejšetrnější k životnímu prostředí. Vzhledem k těmto myšlenkám je snaha v nadcházejících letech zefektivnit využívání zemědělských prostředků, protože s ohledem na stále rostoucí populaci a průmyslový rozvoj roste poptávka po hnojivech, které začínají ubývat a dochází také ke vzniku stále více odpadních produktů. Světová spotřeba důležitých hnojiv, která obsahují fosfor, dusík a draslík, se v posledních letech neustále zvyšuje. Každopádně stejně jako každý jiný surový materiál, jsou tyto přírodní zdroje hnojiv omezené [1]. Odborníci předpokládají v budoucnu problém se zásobováním těchto živin, zejména pokud jde o zásoby fosforu. Odhady na vyčerpání zásob fosforu se liší a pohybují se většinou v rozmezí 100 [2] až 400 [3] let. Velký problém nastává především v Evropě, která je přímo závislá na dovozu fosforu z ostatních kontinentů. S ubývajícím zdroji fosforu v přírodním prostředí se dá očekávat vysoký nárůst ceny.

Většina fosforečných hnojiv využívá světovou zásobu fosforitu. Fosfor je získáván z minerálních hornin pomocí těžby nebo přirozeného zvětrávání. Je ho velmi obtížné těžit a zpracovávat. V současné době neexistují žádné syntetické ani chemické náhražky fosforu. Kvůli těmto problémům je zvýšena poptávka po alternativních zdrojích fosforu k výrobě hnojiv. Bez alternativ fosforečných hnojiv čelíme ubývajícím zásobám fosforitu. Možným alternativním zdrojem fosforečných hnojiv je recyklace fosforu z odpadních toků, které obsahují značné množství fosforu [4]. Příkladem jsou čistírny odpadních vod (ČOV). Ve velké řadě ČOV je fosfor z odpadních vod odstraňován za účelem ochrany vodních ekosystémů. Většina fosforu odstraněných z těchto odpadních vod není vhodná k dalšímu použití. Mnoho technologií určených k recyklaci fosforu se nyní nejeví jako ekonomicky výhodné, ale jejich environmentální a sociální výhody jsou důležité. Z tohoto důvodu vznikají metody, které umožňují získání fosforu ve formě, která je použitelná jako hnojivo [5].

S velkým nárůstem počtu bioplynových stanic v posledních letech dochází ke vzniku velkého množství vedlejšího produktu fugátu, který během procesu anaerobní fermentace vzniká spolu s bioplynem. Právě z fugátu, stejně jako z ostatních odpadních vod, lze získávat fosfor ve formě struvitu, který může být využit na zemědělské půdě jako účinné hnojivo. Pro získání fosforu lze použít různé metody. Dosud existují omezené zkušenosti s jejich implementací v průmyslovém měřítku. Technologie srážení struvitu se jeví jako vhodná metoda pro recyklaci fosforu z odpadních vod. Důležitý je její produkt ve formě pelet fosforečných hnojiv s pomalým uvolňováním pro použití v zemědělství. V budoucnu by mohly být technologie na znovuzískání fosforu přímo začleněné při procesu vzniku bioplynu [6].

Zvyšování účinnosti využívání fosforu v agroekosystémech by měly být prioritou, aby se snížila závislost na hnojivech a byly minimalizovány dopady na životní prostředí. V současnosti existuje mnoho možností, jak může zemědělský systém zlepšit využívání fosforu, kterým je plýtváno. I přesto, že v Evropě stále roste počet nových zařízení pro znovuzískávání fosforu, v České republice aktuálně není žádné takové zařízení [1].

Výroba a používání struvitu jako hnojiva, může značně zpomalit vyčerpání fosfátových hornin. V roce 2013 se používání fosfátových minerálních hnojiv zvyšovalo s roční mírou 2,5 % a v budoucích letech se očekává postupný růst této hodnoty. Fosfor neustále vstupuje do toků odpadních vod a jeho zpětné získávání poskytuje udržitelné fosforové hnojivo pro zemědělský průmysl. Jeho využívání umožní zachování fosfátové horniny a zdrojů používaných ke zpracování rud na hnojivo. Znamenalo by to zachování vody a energie používané pro těžbu a zpracování rud spolu s následným snížením emisí skleníkových plynů. Nahrazením 475 tun hnojiva fosfátových hornin za struvitové hnojivo, mohou být emise skleníkových plynů sníženy o 4 000 tun. Na výrobu struvitových hnojiv oproti fosfátovým hnojivům je spotřebováno přibližně o 1/7 méně energie. Nerozpustnost struvitu značně snižuje odtok ze zemědělských polí do okolních povrchových vod, čímž se snižuje výskyt eutrofizace. Čistírny odpadních vod po celém světě mohou ročně produkovat kombinované tři miliony tun fosforu pomocí technologie srážení struvitu [7].

Tato práce má za cíl přispět k problematice získávání fosforu metodou srážení struvitu z fugátu. Za tímto účelem byla provedena rešerše, která přibližuje důležité informace zabývající se tímto procesem a identifikuje hlavní faktory ovlivňující celý proces. Na základě této rešerše bylo navrženo zařízení, které splňuje požadavky pro uskutečnění procesu srážení struvitu. Funkčnost zařízení byla ověřena zkušebním provozem, při nastavených podmínkách určených z rešerše, za cílem vzniku krystalů struvitu. Výsledky byly vyhodnoceny analýzou získaného vzorku.

1 Základní prvky řešení problematiky

Jelikož je získávání fosforu z fugátu formou srážení struvitu téma s přesahem do oblasti jak bioplynových stanic, tak krystalizace, je vhodné uvést z pohledu zaměření diplomové práce relevantní informace z těchto oblastí. Nejprve jsou však uvedeny základní informace o fosforu samotném.

1.1 Fosfor

V této kapitole jsou uvedeny základní informace o tomto prvku, jehož získávání je cílem experimentální části této práce. Popsány jsou vlastnosti, výskyt a aktuální situace ohledně fosforu.

1.1.1 Vlastnosti a výskyt fosforu

Fosfor je nekovový prvek se značkou P, vyskytující se v přírodě ve formě sloučenin a orthofosforečnanů. Elementární fosfor vytváří několik alotropických modifikací. Lze je obecně rozdělit na tři hlavní skupiny – bílý, červený a černý fosfor. Bílý fosfor, někdy známý jako žlutý, byl první formou připravovaného prvku a je stále nejlépe charakterizován. Jeho krystalová struktura je při pokojové teplotě volně vázaná kubická agregace kondenzovaných molekul P_4 . Při teplotě nižší jak $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ se transformuje na triklinickou strukturu. Taví se při teplotě $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ na metastabilní kapalinu, která zase vře při teplotě $273\text{ }^{\circ}\text{C}$. Černý fosfor je nejnovější objevenou alotropickou modifikací. Modifikace černého fosforu byla připravena za atmosférického tlaku s amorfni i orthorombickou krystalickou strukturou. Orthorombický černý fosfor je nejčastější stav prvku při teplotě okolí, ale tato forma se transformuje na červený fosfor při nebo pod teplotou $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8].

Právě červený fosfor je nejsložitější formou fosforových alotropů. Připravuje se působením tepla nebo světla na bílý fosfor, krystalizací kapaliny, vysokoteplotní kondenzací par nebo srážením z přesyceného roztoku v roztaveném olovu. Kromě různých pevných stavů má fosfor tři významné plynné druhy. Odpařováním červeného nebo kapalného fosforu vzniká plyn sestávající převážně z P_4 , což je převládající forma pod teplotou $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nad touto teplotou je přítomnost páry P_2 znatelná a stále více převládá nad $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při stále vyšších teplotách se začíná objevovat monoatomická pára fosforu. Triatomický P_3 je také přítomen, ačkoli jeho termodynamická stabilita je ve srovnání s P_2 a P_4 zanedbatelná. Na typu alotropické modifikace závisí reaktivita fosforu. Rozpustnost a reaktivita klesají s délkou polymerního řetězce červeného a černého fosforu [8].

Vysoká chemická reaktivita fosforu zajišťuje, že se nevyskytuje ve volném stavu, s výjimkou několika meteoritů. Fosfor se vždy vyskytuje jako fosfátový ion. Hlavními kombinovanými formami v přírodě jsou fosfátové soli. Bylo zjištěno, že asi 550 různých minerálů obsahuje fosfor. Z nich je hlavním zdrojem fosforu řada apatitů, ve kterých existují ionty vápníku spolu s fosfátovými ionty a různým množstvím iontů fluoridů, chloridů nebo hydroxidů. V mnoha částech Země se nacházejí velmi velká sedimentární ložiska fluoroapatitu. Hlavním komerčním zdrojem je fosforit neboli fosfátová hornina, nečistá masivní forma karbonátového apatitu [9].

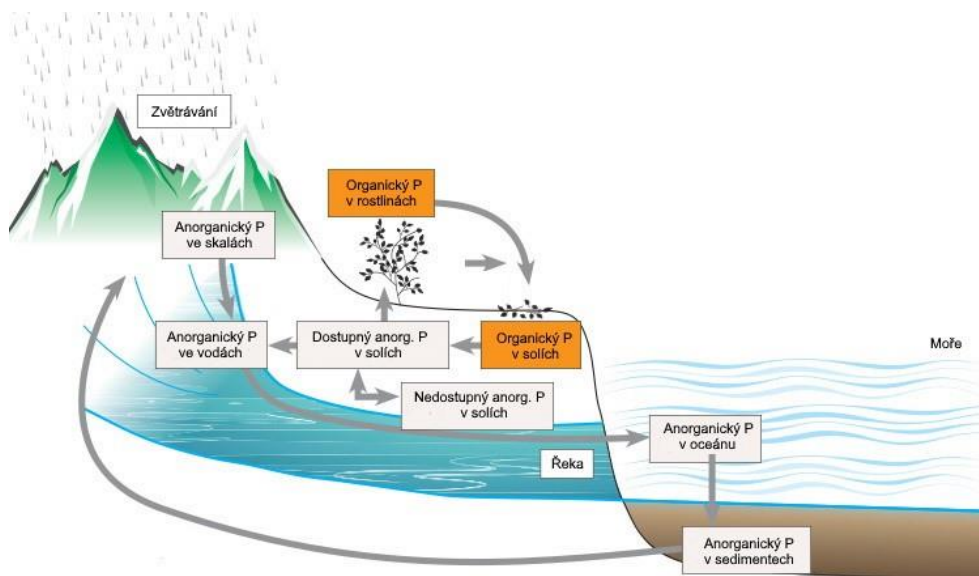
V zemské kůře je 11. nejběžnějším prvkem a ve vodách se vyskytuje v organických nebo anorganických sloučeninách [1]. Nadměrný přísun ve vodách má negativní vliv na kvalitu vody a z toho důvodu je snaha o jeho odstranění z odpadních vod. Patří

na seznam kritických surovin v Evropské unii (EU). Mezi další nezbytné nutrienty patří dusík a draslík. Dusík je přítomen ve vzduchu a zdroje draslíku jsou mnohem dostupnější, fosfor je tedy z těchto nutrientů v nejhorší situaci a je mnohem hůře dostupný [10].

1.1.2 Koloběh fosforu

Fosfor je základní živina pro živé organismy. Je klíčovou součástí nukleových kyselin, jako je DNA, a fosfolipidů, které tvoří naše buněčné membrány. Jako fosforečnan vápenatý také tvoří podpůrné složky kostí. Jak již bylo uvedeno, v přírodě je často fosfor omezující živinou, a to platí zejména pro vodní a sladkovodní ekosystémy. Koloběh fosforu je biogeochemický cyklus, který popisuje cyklus prvku biosférou, litosférou, atmosférou a hydrosférou Země [11].

Fosfátové sloučeniny se nacházejí v sedimentárních horninách, které bývají po dlouhou dobu povětrnostně opotřebovávány, což způsobuje vyplavování fosforu, který obsahují, do povrchových vod a půd. Sopečný popel, aerosoly a minerální prach mohou být také významnými zdroji fosfátů, ačkoli fosfor nemá žádnou skutečnou plynnou fázi. Fosfátové sloučeniny v půdě mohou být přijímány rostlinami a odtud přenášeny na zvířata, která rostliny konzumují. Jakmile jsou v rostlině nebo ve zvířeti, je fosfát zabudován do organických molekul, jako je DNA. Když rostlina nebo zvíře zemře, rozpadnou se a organický fosfát se vrátí do půdy. V půdě mohou být organické formy fosfátu zpřístupněny rostlinám bakteriemi, které rozkládají organickou hmotu na anorganické formy fosforu. Tento proces se nazývá mineralizace. Sloučeniny obsahující fosfor lze také přenášet povrchovým odtokem do řek, jezer a oceánů, kde jsou přijímány vodními organismy. Když sloučeniny obsahující fosfor z těl nebo odpadů mořských organismů klesnou na dno oceánu, vytvoří nové sedimentární vrstvy. Po dlouhou dobu může být sedimentární hornina obsahující fosfor přemístěna z oceánu do země geologickým procesem zvaným vyzdvihnutí [12]. Tento proces je však velmi pomalý a průměrný fosfátový iont má dobu pobytu v oceánu 20 000 až 100 000 let [11]. Obr. 1.1 tento děj popisuje.



Obr. 1.1 Koloběh fosforu [12]

1.1.3 Aktuální situace

Jelikož se z fosforu stává stále rychleji nedostatková surovina a poptávka po něm stále roste, je snaha nalézat řešení a inovace technologií, kterými by se těmto problémům zabránilo. Aktuálně je nejrozsáhlejší způsob, kterým by se tomuto zamezilo, recyklace fosforu z odpadních proudů. Od roku 2014 je fosfor zařazen na seznam kritických surovin [13]. Prakticky všechny fosforové horniny se těží v zemích mimo Evropu a tím pádem je Evropa závislá na dovozu fosforu. V Evropě se s fosforem nezachází udržitelným způsobem a část fosforu je bezúčelně likvidována nebo skladována ve formě čistírenského kalu nebo popílku. Problémem v Evropě jsou legislativní, sociální a tržní bariéry, které brání udržitelnému trhu se surovinami z recyklovaného fosforu. Prostřednictvím hnojiv, odpadních vod a živočišného hnoje končí velké množství fosforu a dalších živin v podzemních vodách a vodních útvarech. To je zároveň hrozba pro vodní ekosystémy v důsledku procesu eutrofizace [14].

Těžba a zásoby fosforu

Největší část dolů pro těžbu surového fosforu se nachází v Maroku, USA a Číně. V Evropě není k dispozici téměř žádný surový fosfor, s výjimkou velmi malého množství ve Finsku. Vzhledem k stále rostoucí světové populaci a zvyšujícímu se blahobytu v Africe, Latinské Americe a Asii roste poptávka po fosforu celosvětově. To vede k růstu ceny surového fosforu a zhoršení přístupu k hnojivům, což vede k degradaci půdy [15].

Fosforit je hlavním antropogenním zdrojem fosforu a je indikátorem fosforu v různých formách používaných v zemědělství a průmyslu. Fosforit označuje horniny obsahující různé fosfátové minerály, zejména fosforečnan vápenatý jako apatit, lze komerčně využít. Elementární fosfor představuje pouze malou část celkového využití fosforitu, který je většinou zpracován na méně čistou kyselinu fosforečnou pro výrobu hnojiv nebo jiných anorganických fosfátových chemikálií [10].

Hlavní zdroje fosfátových hornin se vyskytují hlavně jako sedimentární mořské fosforitany. Jejich největší ložiska se nacházejí v severní Africe, Číně, Středním východu a ve Spojených státech. Světové zdroje fosfátových hornin jsou odhadnuty na více než 300 miliard tun. Světová spotřeba P_2O_5 obsažené v kyselině fosforečné, hnojivech a dalších produktech se podle odhadů zvýší v roce 2023 na 50 milionů tun ze 47 milionů tun v roce 2019. Afrika, Indie a Jižní Amerika představují přibližně 75 % tohoto navýšení [15]. Tabulka 1.1 uvádí světovou těžbu za rok 2018 a 2019 a uvádí také rezervy fosforu ve státech s největšími doly.

Tabulka 1.1 Souhrn celosvětové těžby a rezerv za rok 2018 a 2019 [15]

	Těžba [t]		Rezervy [t]
	2018	2019	
Spojené státy americké	25 800	23 000	1 000 000
Alžírsko	1 200	1 200	2 200 000
Austrálie	2 800	2 700	1 200 000
Brazílie	5 740	5 300	1 700 000
Čína	120 000	110 000	3 200 000
Egypt	5 000	5 000	1 300 000
Finsko	989	1 000	1 000 000
Indie	1 600	1 600	46 000

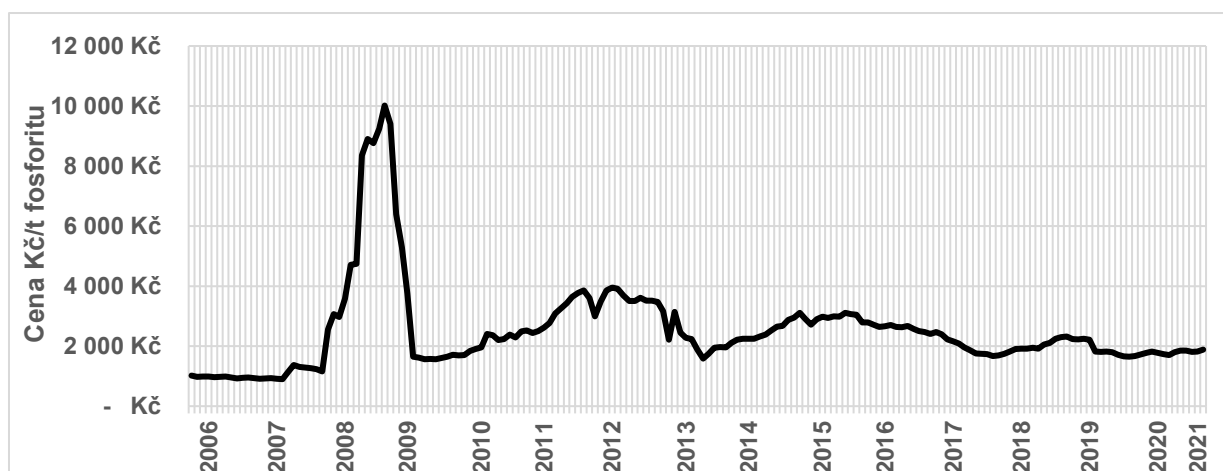
Tabulka 1.2 Souhrn celosvětové těžby a rezerv za rok 2018 a 2019 [15] – pokračování

	Těžba [t]		Rezervy [t]
	2018	2019	
Izrael	3 550	3 500	62 000
Jordánsko	8 020	8 000	1 000 000
Kazachstán	1 030	1 300	260 000
Mexiko	1 540	1 500	30 000
Maroko a Západní Sahara	34 800	36 000	50 000 000
Peru	3 900	3 700	210 000
Rusko	14 000	14 000	600 000
Saudská Arábie	6 090	6 200	1 400 000
Senegal	1 650	1 600	50 000
Jižní Afrika	2 100	1 900	1 400 000
Sýrie	100	2 000	1 800 000
Togo	800	800	30 000
Tunisko	3 340	3 000	100 000
Uzbekistán	900	900	100 000
Vietnam	3 300	5 500	30 000
Ostatní státy	970	1 000	770 000
Celkově (zaokrouhleno)	249 000	240 000	69 000 000

V uvedené tabulce lze pozorovat největší produkce v již zmiňovaných zemích, kde s přehledem dochází k největší těžbě v Číně, následovaná Spojenými státy, Marokem, Ruskem a Jordánskem. Čína však není významným globálním dodavatelem. Těžba za rok 2018 a 2019 byla ve všech uvedených zemích velmi podobná, v roce 2019 bylo vytěženo o 9 000 tun méně oproti roku 2018. Zdaleka největší světové zásoby se nacházejí v Maroku a Západní Sahaře, kde se nachází 50 mil. tun z celkových 69 mil. tun celkových zásob. Evropské zásoby nacházející se ve Finsku činí 1 mil. tun [15].

Ekonomika fosforu

Cena marockého fosforitu se obvykle používá jako měřítko pro celosvětové stanovení cen fosfátů. Na níže uvedeném grafu je uvedený patnáctiletý cenový vývoj fosforitu. V roce 2008 lze vidět velký cenový skok, kdy ceny dosáhly maxima 10 tis. Kč za tunu, a to především kvůli vyšším cenám ropy, zvýšené poptávce po hnojivech a biopalivech a krátkodobému nedostatku dostupných fosfátových hornin. K dalšímu cenovému nárůstu došlo v letech 2010–2011 v důsledku narušení výroby fosfátů způsobené arabskou revolucí. Od roku 2013 lze sledovat mírný pokles cen. V roce 2020 i na počátku roku 2021 se ceny pohybovaly kolem 1,8 tis. Kč za tunu. Se snižujícími se cenami by se nemělo do budoucna počítat, zvláště když se očekává růst globální poptávky [16].

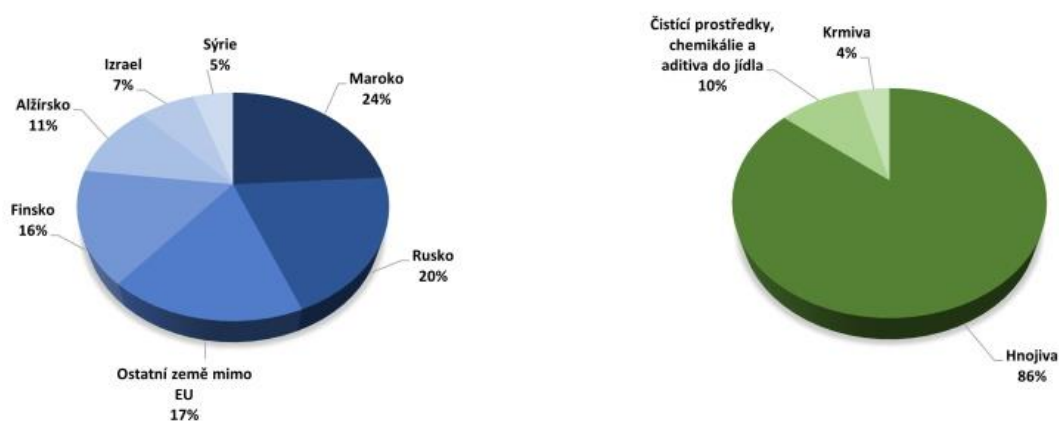


Obr. 1.2 Ceny fosforitu uvedené v Kč za tunu [17]

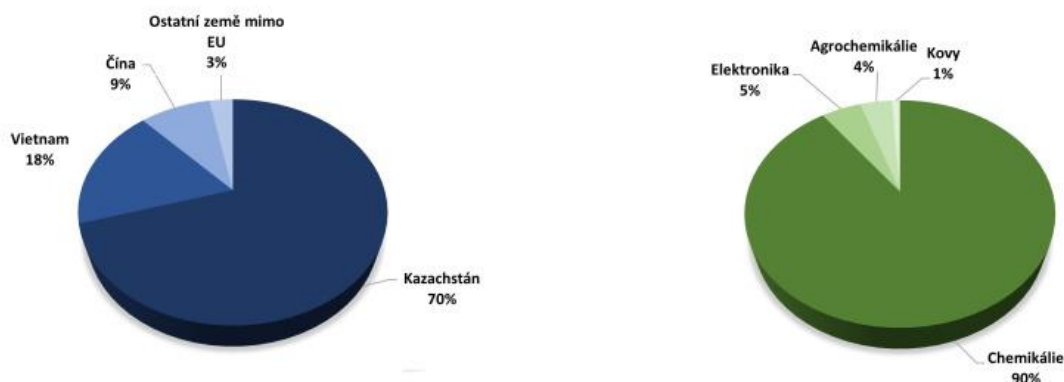
Zdroje a použití fosforu

Pro své aplikace v zemědělství může být fosforit nahrazen sekundárními zdroji fosforu, jako jsou hnůj, odpadní vody a potravinový odpad (toky biogenního odpadu) [10].

Zdroje a použití fosfátové horniny v EU



Zdroje a použití elementárního fosforu v EU



Obr. 1.3 Zdroje a použití fosforitu a fosforu v EU [10]

Z dokumentu pro kritické materiály EU za rok 2020, je uváděno, že v letech 2012 až 2016 je poptávka po fosforitu v průměru 2 011 kt ročně. Závislost EU na dovozu fosfátových hornin byla přibližně 84 %. Hlavními vyvážejícími zeměmi do EU jsou Maroko a Rusko. Roční spotřeba elementárního fosforu v EU byla ve stejném období v průměru 48,3 kt. EU je v tomto případě zcela závislá na dovozu, přičemž 71 % dodávek pochází z Kazachstánu. Celosvětově se 91 % fosfátové horniny využívá k výrobě hnojiv, zatímco v EU je tento podíl 86 %. Mezi další aplikace patří krmivo pro zvířata, detergenty, potravinářské přídatné látky a další chemikálie. Za použití fosforu v potravinových řetězcích neexistuje žádná náhrada. Čistý elementární fosfor získaný z fosforitu se používá k výrobě chemikálií, například přísady do olejů, úpravy průmyslové vody nebo emulgátory [10].

Poptávka po elementárním fosforu během posledních 10 až 20 let poklesla, což mělo za následek výrazné snížení kapacity v Evropě i Severní Americe. Naproti tomu výrobní kapacita v Číně rychle vzrostla a v roce 2016 byla zemí s nejvyšší produkcí s 87 % roční kapacity. Stejně tak, i Vietnam výrazně zvýšil výrobní kapacitu za posledních 10 let. Tato expanze se však v posledních letech zpomalila [10].

Největší tok fosforu v Evropě pochází ze zemědělství, jedná se o přibližně 2,3 milionu tun P. Velká část se do něj vrací přímo v kejďe a živočišných zbytcích o přibližně 1,75 milionu tun a okolo 0,18 milionu tun P s organickou frakcí ve zbytcích z potravinářské výroby, čistírenských kalů a domovního odpadu. Do půdy se přidává mnohem více fosforu, než kolik mohou rostliny absorbovat. To způsobuje, že v oblastech s vysokými stavy hospodářských zvířat dochází k akumulaci P v půdě, ke ztrátám a splachování živin do vod, což může následně vést ke zvýšenému růstu řas a vzniku mrtvých zón [1].

Nejúčinnějším způsobem výroby hnojiv jsou těžba nebo průmyslové procesy. Hnojiva jsou stále důležitější ke zlepšení výnosů plodin potřebných k uživení stále rostoucí světové populace. Nejčastěji používanými fosfátovými hnojivy jsou DAP (hydrogenfosforečnan diamonný), MAP (fosforečnan hořečnat-amonný), NPK (hnojivo obsahující dusík, fosfor a draslík) a SSP (jednoduchý superfosfát) [18]. Tabulka 1.3 znázorňuje prognózu poptávky po hnojivech obsahující fosfor. Prognóza je vypracována z roku 2019 společností FAO (Food and Agricultural Organization). Z výsledků prognózy lze očekávat rostoucí poptávku po hnojivech obsahující fosfor. Očekávaná rostoucí poptávka platí i pro hnojiva obsahující dusík a draslík. Poptávka po hnojivech vypracována touto organizací se vztahuje na hnojiva na bázi kyseliny fosforečné [19].

Tabulka 1.3 Poptávka po fosforečnanových hnojivech [19]

Rok	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Fosfor jako P₂O₅	44 481	45 152	45 902	46 587	47 402	48 264	49 096

Poptávka po fosforu pro ostatní použití je výrazně nižší, každopádně je také rostoucí.

Tabulka 1.4 Poptávka po fosforu pro jiné použití než hnojiva [19]

Rok	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Fosfor jako P₂O₅	6 444	6 677	7 036	7 170	7 291	7 482	7 734

Největší podíl navraceného fosforu do zemědělství v Evropě je z odpadních vod a to 40 % formou recyklací fosforu přímým hnojením čistírenskými kaly. V čele vývoje technologických procesů recyklace fosforu je Německo, Nizozemsko a Švýcarsko. Úspěšné inovace jsou i ve Finsku, Švédsku a Dánsku [1]. Velký potenciál je především v procesu krystalizace/srážení struvitu, což vede k stálému rozšiřování znalostí této metody a neustálé snaze snižování nákladů procesu.

Fosforová platforma

V roce 2013 byla vytvořena celoevropská platforma ESPP (European Sustainable Phosphorus Platform), jejíž cíl je zajišťovat sdílení znalostí, přenos zkušeností a vytváření sítí pro příležitosti v oblasti správy fosforu. Platforma řeší regulační překážky, pořádá konference a přispívá k definování dlouhodobé vize udržitelnosti fosforu v Evropě [14].

V roce 2017 byla vytvořena Česká Fosforová Platforma (ČFP). Hlavní motivací založení ČFP bylo velmi neuspokojivé zvládnutí eutrofizace našich vod. V České republice zatím neexistuje žádný provoz s recyklací fosforu. Tato platforma má podobné cíle jako evropská platforma. Cílem je ochrana životního prostředí, sdílení znalostí a přenos zkušeností mezi jednotlivými zainteresovanými sektory ve fosfátovém hospodářství, networking s existujícími platformami v Evropě a zajištění soběstačného a udržitelného hospodaření s fosforem v rámci ČR [20]. Každopádně k roku 2021 se zdá být platforma neaktivní. Od roku 2018 nepořádala žádné veřejné setkání, neaktualizuje webové stránky a od roku 2020 není aktivní ani na dalších sociálních sítích.

1.2 Digestát a fugát

V bioplynových stanicích dochází kromě vzniku bioplynu také ke vzniku vedlejšího produktu digestátu. K jeho vzniku dochází přeměnou biomasy procesem nazývaným anaerobní fermentace. Při tomto procesu dochází k rozkladu biologicky rozložitelných materiálů za zvýšených teplot a bez přístupu kyslíku. Proces anaerobní fermentace probíhá ve fermentorech. Většinou se jedná o nádrže kruhového půdorysu, kde ve spodní části dochází k míchání a v horní části je jímán bioplyn, tvořený přibližně ze dvou třetin metanem a z jedné třetiny oxidem uhličitým. Další zanedbatelné části tvoří sulfan, amoniak, vodík a další stopové prvky. Digestát bývá separován na tekutou složku – fugát a tuhou složku – separát [21]. V následujících podkapitolách bude konkrétněji popsán digestát i fugát, který slouží v experimentální části jako odpadní voda.

1.2.1 Digestát

Jedná se o heterogenní suspenzi převážně v tekuté formě, která obsahuje kromě nerozloženého materiálu během anaerobní fermentace také odumřelé mikroorganismy. Obsahuje velké množství živin a humusu, které se dále nerozkládají a nezapáchají. Složení digestátu je ve všech bioplynových stanicích různé a je velmi závislé na složení substrátu vstupujícího do stanice. Jeho objem většinou odpovídá 80–90 % vstupního množství biomasy [22].

Kromě druhu využití biomasy ovlivňují složení digestátu také další faktory, jako je způsob předúpravy vstupního substrátu, podmínky anaerobní fermentace a doba skladování vstupního materiálu. Provozní podmínky, které mohou digestát ovlivňovat,

jsou např. přídavek vody, míra recirkulace a zdržná doba substrátu. Větší množství přiváděné vody vede k zředění a dochází tedy k většímu množství produkovaného digestátu, nízkého obsahu sušiny a nízké koncentrace solí a amoniaku. Naopak vysoká míra recirkulace vede k přesně opačným výsledkům než při vysokém množství přiváděné vody. Krátká zdržná doba by mohla způsobit neproběhnutí celého procesu rozkladu a docházelo by k přetížení organickými látkami a byla by zde vysoká koncentrace těkavých mastných kyselin, vysoký organický podíl v sušině a nízký podíl amoniakálního dusíku [23].

Ke zlepšení výstupního produktu digestátu lze využít některá aditiva, mezi které patří [24]:

- Flokulační prostředky a doplňky
- Stopové prvky
- Enzymy
- Emulgátory
- Komplexotvorná činidla
- Makronutrienty
- Prostředky proti pění a proti vodnímu kameni

Tabulka 1.5 uvádí typické zastoupení vybraných látek digestátu v zemědělských BPS převzaté ze zdroje [25], který shrnul poznatky z několika různých studií. V zemědělských BPS se zpracovávají statková hnojiva (keřda, hnůj) a energetické plodiny (např. kukuřice, travní senáž). Jedná se o nejčastěji zastoupené BPS v České republice [26].

Tabulka 1.5 Typické složení digestátu ze zemědělské bioplynové stanice [25]

	Jednotka	Hodnota
Hodnota pH	–	7,5–8,1
Sušina	%	1,7–11,5
Organická hmota	% sušiny	62,1–77
Popel	% sušiny	23,0–37,9
Celkový organický uhlík	g/kg sušiny	273–374
Celk. Kjeldahlův dusík (CKD)	g/kg sušiny	44–120
NH₄⁺	g/kg sušiny	20–95
NH₄⁺/CKD	%.	46,2–79
P	g/kg sušiny	8–42
K	g/kg sušiny	28–95
S	g/kg sušiny	2,9–14,7
Ca	g/kg sušiny	9–65,8
Mg	g/kg sušiny	4,1–24,6
Na	g/kg sušiny	0,68–24,6
Cl	g/kg sušiny	15–57
Fe	g/kg sušiny	0,46–7,9
Mn	g/kg sušiny	0,24–1,1
Zn	g/kg sušiny	0,072–2,2
Cu	g/kg sušiny	0,014–0,27

Obsah sušiny je ovlivněn zpracováváním energetických plodin, kde substrát z těchto plodin vede k vysokému obsahu sušiny za současného vysokého organického podílu v sušině [23]. Hodnota pH je mírně zásaditá a je nejvýrazněji ovlivňována fermentačním procesem, kde dochází k rozkladu mastných nenasycených kyselin a tím se projevuje zvýšení hodnoty pH, dále může být ovlivněna taktéž druhem vstupního materiálu. Hnojivé látky N, P, K mají v digestátu poměrně nízký obsah a jsou také způsobeny složením substrátu [23].

Aby byly sníženy ekonomické náklady, je snaha snižovat objem digestátu a zvyšovat koncentrace hnojivých složek. Je to z toho důvodu, že nižší obsah živin a velký objem digestátu zapříčiňuje vícenásobné pojezdy těžké techniky po zemědělské půdě a s tím spojené vyšší nároky na transportní a aplikační techniku, spotřebu nafty a zvýšenou časovou náročnost na hnojení [27].

Nejčastější využití digestátu je jako hnojivo na zemědělské půdě. Na základě dostupných informací se až 95 % vyprodukovaného digestátu v Evropě používá jako hnojivo [28]. Každopádně je jeho využití stejně jako u dalších organických hnojiv regulováno pravidly pro aplikaci hnojiv dle předpisů členských států EU. Z nařízení Evropského parlamentu a rady č. 2003/2003 vyplývá, že hnojivo je materiál, jehož hlavní funkcí je poskytovat rostlinám živiny [29].

Digestát se jeví vhodný k využití jako hnojivo díky vlastnostem, které převyšují statková hnojiva, patří mezi ně již zmiňovaná redukce zápachu, inaktivace patogenů a klíčivost obsažených semen. Oproti statkovým hnojivům má digestát nižší viskozitu, obsah organického uhlíku, sušiny a poměr C:N. Naopak dosahuje vyšších hodnot pH a podílu amonných kationtů NH_4^+ [23].

1.2.2 Fugát

Fugát vzniká při mechanické separaci digestátu. Z digestátu dochází k oddělení kapalné složky tzv. fugát a pevné složky tzv. separát. K tomuto dělení slouží separátor. Nejčastěji tvoří fugát přibližně 85 % původního digestátu. Vlastnostmi a složením jsou si tedy velmi podobné. Složení je především dáno vstupními substráty a používanými technologiemi v bioplynové stanici [21].



Obr. 1.4 Tekutá frakce digestátu – fugát [30]

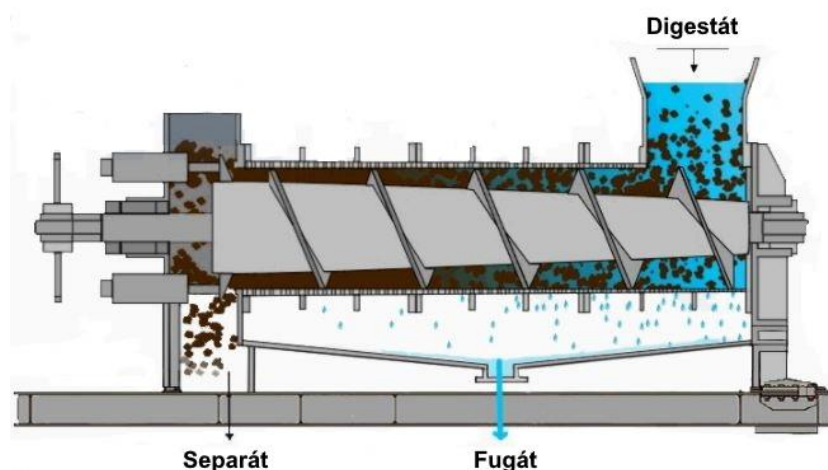
Fugát je nejčastěji aplikován přímo na zemědělskou půdu. Aby bylo zamezeno vysoké ekonomické náročnosti způsobené transportem velkého množství vody, je vhodná aplikace na pozemcích v blízkosti bioplynové stanice. Jedná se o hnojivo s rychle uvolnitelným dusíkem [28]. Vysoký obsah amonných iontů v digestátu, které snadno těkají a nitrifikují, může zvýšit únik amoniaku do ovzduší (volatilizace). Volatilizace je významně snížena, pokud je fugát ihned po aplikaci zapraven do půdy [21].

Digestát je v současné době ve většině případů považován za organické hnojivo podle vyhlášky č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva [31] a vyhlášky 377/2013 Sb., o skladování a způsobu používání hnojiv [32], pokud splňuje požadavek, uvedený v těchto vyhláškách, na minimální obsah celkového dusíku ve vzorku – 0,3 % nebo při obsahu sušiny 3–13 % [31].

1.2.3 Separace digestátu na fugát a separát

Jak již bylo uvedeno, separací z digestátu vznikají další dva produkty – fugát a separát. Pro separaci se nejčastěji využívají zařízení, jako jsou šnekový lis nebo dekantační odstředivky. Během separace dochází k odstranění pevných částí větších rozměrů [23].

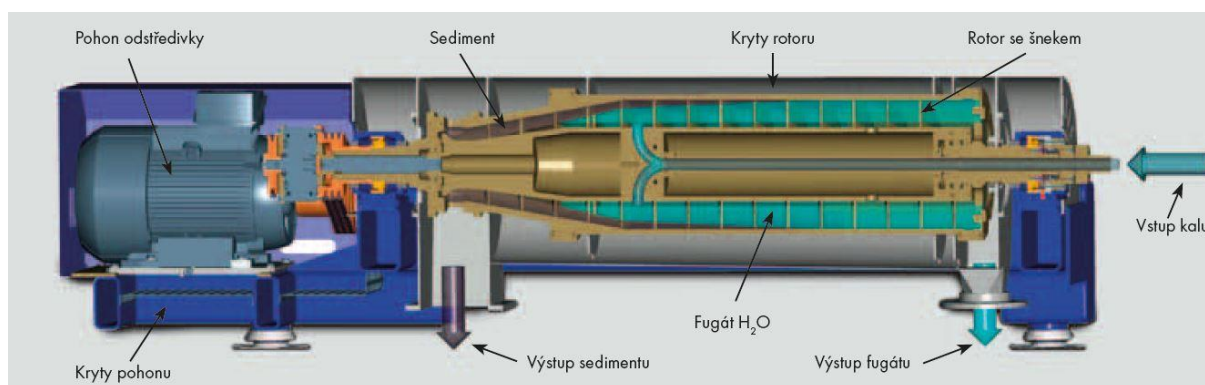
Obr. 1.5 představuje schéma šnekového lisu, který pracuje v nepřetržitém režimu. Princip šnekového lisu je takový, že vstupní materiál (digestát) je tlačěn proti sítu nebo filtru a kapalina (fugát) se shromažďuje ve žlabu za účelem oddělení a vypuštění. Materiál, který je dotlačen na konec šneku, opouští zařízení ve formě separátu. Výhodou je jeho robustnost a nevýhodou je nemožnost oddělit drobné kalové částice [33].



Obr. 1.5 Šnekový lis [34]

Další zařízení pro uskutečnění této separace je dekantační odstředivka, která stejně jako šnekový lis nachází uplatnění v čistírnách odpadních vod, potravinářském a chemickém průmyslu nebo v zemědělství. Dochází zde tedy k oddělování pevných a suspendovaných částic z kapalin. Podobně jako šnekový lis, se jedná o zařízení s minimálními provozními náklady, nízkou poruchovostí a díky tomu má rychlou ekonomickou návratnost. Další výhodou je vysoká sušina odvodněného kalu [35].

Obr. 1.6 představuje princip funkce dekantační odstředivky společnosti ASIO, spol. s.r.o. Digestát nejdříve vstupuje do rotujícího bubnu odstředivky nátokovou trubkou. Oddělení částic o vyšší měrné hmotnosti a jejich usazení na stěně bubnu, se uskuteční díky odstředivé síle, kterou je suspenze přemístěna na plášť vnějšího bubnu. Následně jsou částice posouvány směrem ke kuželové části vnějšího bubnu. Částice jsou vyneseny nad hladinu a vlivem odstředivé síly odvodňovány. Pomocí šneku probíhá vyhrnování sedimentu (separátu) k otvorům, kde vystupují ze zařízení. Fugát přetéká do sběrače, který je obvykle připojen na potrubní systém [35].



Obr. 1.6 Dekantační odstředivka [35]

Při separaci pomocí šnekových lisů je nižší spotřeba elektrické energie, která se pohybuje většinou v intervalu 0,2–0,6 kWh/m³, naopak u odstředivek je spotřeba 2–5 kWh/m³ [28]. Při zpracování fugátu je po oddělení podílu pevných částic cílem dosáhnout významného snížení objemu materiálu, a to až o 50 %. Taktéž je cílem příprava kapalného hnojiva ve formě zhuštěné směsi, kdy je většina živin vázána v disperzi s pevnými částicemi [28].

Tabulka 1.6 Distribuce složek digestátu mezi fugát a separát [36]

	Fugát	Separát
Hmota [%]	80–90	10–20
Celková sušina [%]	40–50	50–60
Organická sušina [%]	35–45	55–65
Popeloviny [%]	50–60	40–50
Celkový dusík [%]	65–75	25–35
Amoniakální dusík [%]	70–80	20–30
Fosfor [%]	30–45	55–65
Draslík [%]	70–80	20–30
Uhlík [%]	30–40	60–70

Z tabulky je vidět již dříve zmiňovaný větší poměr obsahu celkové hmoty fugátu než separátoru. Ve větších poměrech je ve fugátu také více draslíku, celkového a amoniakálního dusíku a popelovin. Separací dojde ke zbavení se větších pevných částic a kapalná část fugátu je tedy snáze přepravována čerpadly, což napomáhá lepší zpracovatelnosti dalšími technologiemi. Další úpravy fugátu probíhají za účelem separace hnojivých látek nebo jejich zakoncentrování při současném odvodnění fugátu. Fugát bývá využíván kromě aplikování přímo na pole, také pro ředění substrátu nebo pro pěstování biopaliv v podobě vodních řas [37]. Separát se využívá

v zemědělství. Jeho výhodou je snadný transport a skladovatelnost způsobená nízkou vlhkostí. Používá se jako hnojivo či půdní zlepšovač nebo také jako podestýlka hospodářských zvířat. Vzhledem k vysokému obsahu uhlíku a nízké vlhkosti oproti fugátu, bývá separát kompostován, tedy aerobně fermentován [36].

1.2.4 Nakládání s digestátem a fugátem

Jak již bylo uvedeno, finální složení digestátu se liší dle zpracovávaného substrátu a jeho nejvýznamnější využití je jako hnojivo pro aplikaci na zemědělské pozemky nebo jako surovina pro výrobu kompostu. Vzhledem k legislativním požadavkům, jsou na digestát kladeny hygienické požadavky, které musí být dodržovány. Musí být také dodrženy limitní hodnoty rizikových prvků a indikátorových organismů [38].

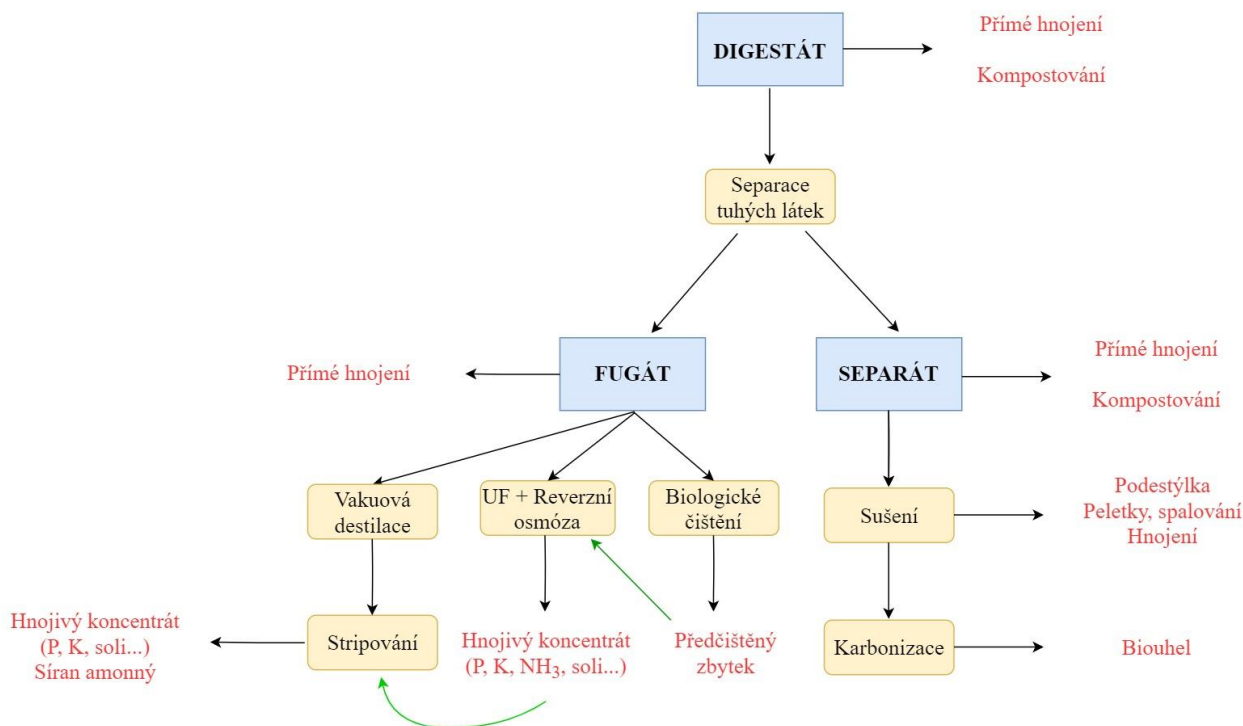
Jelikož se využívá jako hnojivo, řídí se zákonem č. 156/1998 Sb., o hnojivech [39]. Důležitá je také vyhláška č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva. Ve vyhlášce jsou uvedeny typy hnojiv a také jejich limitní hodnoty rizikových prvků [31]. Nutno je respektovat nařízení vlády č. 262/2012. Sb., zejména omezení hnojení dusíkem a respektování období zákazu hnojení. Musí být zamezeno vnikání digestátu do podzemních vod a digestát musí být aplikován na pozemku rovnoměrně [40].

Tabulka 1.7 Přehled limitních hodnot rizikových prvků ve hnojivech [31]

	Limitní hodnoty rizikových prvků v hnojivech mg/kg sušiny									Sušina	Min. obsah dusíku
	Cd	Pb	Hg	As	Cr	Cu	Mo	Ni	Zn		
Fugát	2	100	1	20	100	250	20	50	1200	<3 %	0,1 %
Digestát										3–13 %	0,3 %
Separát	2	100	1	20	100	150	20	50	600	>13 %	0,5 %

Digestát i fugát jsou jako organická hnojiva řazeny dle zákona č. 254/2001 Sb., o vodách mezi tzv. závadné látky [41]. Aby bylo zabráněno vniknutí závadných látek do podzemních nebo povrchových vod a nebylo ohroženo životní prostředí, je povinnost učinit přiměřená opatření osobou zacházející s těmito látkami. Opatření jsou v souladu s nařízením vlády č. 262/2012 Sb., o stanovení zranitelných oblastí a akčním programem [40].

Ve 13 000 bioplynových stanicích v Evropě se ročně vyprodukuje přibližně 128 milionů tun digestátu [42]. V České republice je produkováno cca 7,5 milionu tun digestátu za rok a nárůst v roce 2030 je odhadován na přibližně 11 milion tun [38]. Kvůli legislativním omezením není možné všechen vzniklý sekundární produkt bioplynových stanic aplikovat na půdu v surové podobě a dochází ke vzniku jeho přebytku. Bylo by tedy žádoucí v místech potřeby instalovat technologie, které digestát zpracují a umožní využít nutrienty (N, P, K) v něm obsažené k výrobě hnojiva. Příklad technologického postupu digestátu a následně jeho separovaných složek fugátu a separátu, je znázorněn na Obr. 1.7 [43].



Obr. 1.7 Schéma základních technologií k úpravě fermentačního zbytku [43]

1.3 Struvit

Minerál struvit byl pojmenován již v roce 1845 podle ruského mineraloga Heinricha Von Struve. Podle prvních počátečních úvah [44] bylo dosaženo poznatků, že struvitová produkce je důsledkem kombinace amonných iontů, vznikajících při metabolismu dusíkatých sloučenin s fosfáty a hořčíkem, přítomných v životním prostředí. Struvit je organický minerál, který tvoří bílé až hnědé krystalky. Krystaly struvitu jsou obvykle velmi malé o velikostech desítek až stovek mikrometrů. Jedná se o měkký materiál s tvrdostí 1,5 až 2, má hustotu $1,7 \text{ g/cm}^3$ a tvoří kosočtverečnou krystalovou soustavu. Ve své struktuře obsahuje fosfátovou skupinu. Chemický vzorec struvitu je $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fosforečnan hořečnat-amonný, v zahraniční literatuře uváděn také jako MAP) [45]. Je šetrně rozpustný v neutrálních a alkalických podmínkách, ale snadno rozpustný v kyselině. Teoretické elementární složení struvitu je Mg = 9,9 hm. %, N = 5,7 hm. %, P = 12,6 hm. %, H_2O = 44 hm. % [46].



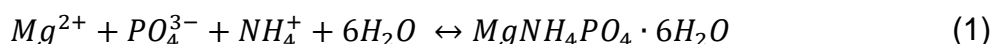
Obr. 1.8 Krystaly struvitu z odpadní vody [47]

Struvit se ve formě krystalů vyskytuje v truse netopýrů či ptáků, v kravské, prasečí nebo slepičí kejďě. Může se také vytvářet v ledvinách člověka a podílet se na tvorbě ledvinových kamenů [48]. Vzniká také samovolně v odpadních vodách s vysokým obsahem nutrientů. To vede k nežádoucím vznikům povlaků, způsobených neřízeným srážením a tímto může docházet k zanesení nebo ucpání potrubí, ventilů, čerpadel atd., což je dále nutno řešit odstraňováním struvitu [49]. Obr. 1.9 ukazuje tento jev, kde na levé straně ucpání zpětného ventilu a na pravé straně výsledek po odstranění.



Obr. 1.9 Ucpání zpětného ventilu struvitem [49]

Fosforečnan hořečnato-amonný je vhodnou formou pro převedení fosforu z odpadních vod do jiné formy, ale je hlavně jedinou využitelnou formou srážení amonných solí. Struvit má využití jako výborné hnojivo, i když obsahuje značné množství dusíku a hořčíku. Je účinným alternativním zdrojem fosforitu pro udržení systému zemědělské výroby. K jeho vzniku dochází srážením za alkalických podmínek, při překročení rovnovážných koncentrací reakčních iontů Mg^{2+} , NH_4^+ a PO_4^{3-} . Chemickou reakci srážení struvitu lze popsat rovnicí 1 [50].



Je odhadováno, že na každých 100 m³ odpadní vody lze získat až 1 kg struvitu [51]. Využitím struvitu, získaného z odpadních vod, jako hnojiva se zabývalo několik studií, které se zaměřovaly na účinnost těchto hnojiv u různých plodin. Tyto studie potvrdily jejich účinnost.

2 Metody odstraňování a získávání fosforu

Fosfor je ve vodním prostředí klíčovým prvkem z hlediska znečištění. K udržení kvality vodních zdrojů a pro ochranu životního prostředí je tedy odstraňování fosforu velmi důležitou součástí a jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, je zároveň žádoucí fosfor recyklovat. Existuje velké množství technologií na odstraňování/získávání fosforu. Mezi dostupné metody zabývající se zmíněnými problémy patří fyzikální metody, membránové technologie, srážení, adsorpce nebo biologické metody [52]. V následujících podkapitolách budou uvedeny hlavní metody.

2.1 Odstraňování fosforu

Odstraňování fosforu na komunálních ČOV se nejčastěji provádí pomocí zvýšeného biologického odstraňování nebo chemického odstraňování s využitím koagulantů. Těmito způsoby dochází k eliminaci zvýšené eutrofizace a provozních problémů spojených s tvorbou sraženin struvitu v potrubních systémech [53].

2.1.1 Biologické odstraňování fosforu

Biologické odstraňování fosforu se považuje za nákladově efektivní a ekologicky udržitelnou alternativu k chemickému odstraňování. Zároveň je považován za proces, který není zcela spolehlivý, kvůli kolísavému výkonu a vysoké závislosti na kvalifikovaných operátorech, což vede k obtížím při řízení procesu. Pro velké průmyslové čistírny se může jevit jako méně vhodná volba, ale se stále rostoucím pokrokem v efektivitě a spolehlivosti, stojí za uvažování implementace v aplikacích v menším měřítku. Tyto systémy také nabízejí velký potenciál tam, kde může být omezený prostor a mohou být žádoucí multifunkční systémy [54].

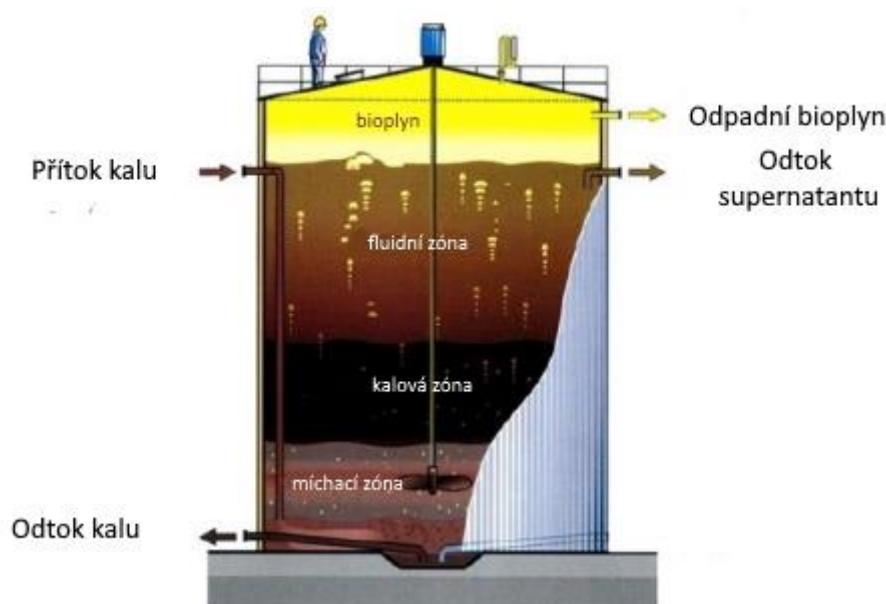
Biologické odstraňování fosforu je založené na odstraňování organického znečištění pomocí působení mikroorganismů, zejména bakterií. Při biologickém čištění se používá dvou různých postupů, a to anaerobního rozkladu a aerobního rozkladu. Při anaerobním rozkladu, tedy bez přítomnosti vzduchu, dochází k oxidaci organických látek na oxid uhličitý a vodu a k redukci jiných látek na organické plyny. Tento způsob bývá používán u silně znečištěných vod a také při běžném způsobu likvidace kalu. Při aerobním rozkladu, tedy za přítomnosti vzduchu, dochází k oxidaci látek působením mikroorganismů a výsledným produktem je oxid uhličitý a voda [52].

K potlačení dalšího růstu obsahu organických látek není většinou dostačující snižování koncentrace fosforu klasickým biologickým čištěním. Mechanickým stupněm čištění může být odstraněno až 30% obsahu fosforu chemicky vázaného v nerozpuštěných látkách. Většina fosforu se do vody uvolňuje zpět při stabilizaci kalu. Biologickým čištěním se odstraní maximálně 20–30 % celkového fosforu přítomného v surové odpadní vodě. Výhodou biologického odstraňování fosforu oproti srážecím metodám je, že není potřeba chemikálií k uskutečnění procesu [54].

EBPR

Metoda vylepšeného biologického odstraňování fosforu (EBPR – Enhanced biological phosphorus removal) byla vyvinuta před 30 lety a jedná se o formu odstraňování fosforu během čištění odpadních vod. EBPR systémy jsou tvořeny čtyřmi hlavními fázemi – předčištěním, primárním čištěním, sekundárním čištěním a zacházením s pevnými látkami. První fáze předčištění odpadní vody, která vstupuje do zařízení, zahrnuje odstranění hrubého a neorganického materiálu z odpadní vody, jako jsou

kameny, vaječné skořápky, odpadky nebo vlasy. Odpadní voda poté proudí do primární fáze zpracování, kde se pevný materiál odstraňuje usazováním. Sekundární čištění se skládá z procesů biologického čištění. Tato část zařízení obsahuje mikroorganismy, které se používají k oxidaci zbývajících organického materiálu ve vodě a jeho přeměně na formu, kterou lze snadněji odstranit. Proces se dále dělí na dva postupy, jeden pokračuje v úpravě vody a druhý provádí operace manipulace a odstraňování pevných látek. V sekundárním zpracování tohoto procesu mikroorganismy metabolizují a ukládají fosfor v buněčných strukturách a přeměňují rozpustný fosfor na větší pevné látky, které lze odstranit z proudu kapaliny. Zařízení EBPR využívají k rozpadu kalového materiálu anaerobní reaktory. V prostředí s řízenou teplotou a nedostatkem kyslíku v anaerobních reaktorech spotřebovávají kyselinotvorné bakterie organický materiál přítomný v kalu za vzniku organických kyselin a plyny oxidu uhličitého. Druhá skupina bakterií, tvořících plyn, rozkládá organickou kyselinu a produkuje plyny metanu a oxidu uhličitého. Materiály uvnitř reaktoru jsou jemně promíchány, aby poskytovaly optimální kontakt s bakteriemi. Protože jemné míchání neposkytuje velké množství vertikálního míchání, anaerobní reaktory se stratifikují [7].



Obr. 2.1 Anaerobní reaktor – metoda EBPR [7]

Bylo zjištěno, že během zpracování v reaktoru, je přibližně 80 % fosforu odstraněného dříve při sekundárním biologickém čištění uvolněno zpět do kapalné formy a stává se součástí supernatantu [7].

BNR

Metoda biologického odstraňování živin (Biological nutrient removal – BNR) odstraňuje z odpadních vod před jejich vypouštěním do povrchových nebo podzemních vod kromě fosforu také dusík. Existuje řada konfigurací tohoto procesu. Některé BNR jsou navrženy tak, aby odstraňovaly pouze celkový dusík nebo celkový fosfor, zatímco jiné odstraňují oba. Konfigurace, která je nejvhodnější pro jakýkoli konkrétní systém, závisí na cílové kvalitě odtoku, zkušenostech operátora, kvalitě vstupu a existujících procesech čištění, pokud nějaké v procesu existují [55].

Ačkoli se přesné konfigurace každého systému liší, systémy určené k odstranění celkového dusíku musí mít aerobní zónu pro nitrifikaci a anoxickou zónu pro denitrifikaci a systémy určené k odstraňování celkového fosforu musí mít anaerobní zónu bez rozpuštěného kyslíku a dusičnanů. K odstraňování částic se často používá filtrace pískem nebo jinými médii, když jsou požadovány nízké koncentrace celkového dusíku a fosforu odpadních vod [55].

2.1.2 Chemické odstraňování fosforu

Chemické odstraňování fosforu probíhá srážením a jedná se o komplikovaný fyzikálně-chemický proces, který je ovlivněn řadou působících faktorů. Srážení spočívá na tvorbě málo rozpustných sloučenin fosforu, charakterizovaných součinem rozpustnosti. Součin rozpustnosti určuje, kolik látky se v daném rozpouštědle rozpustí. Hodnota pH je důležitým faktorem, na kterém rozpustnost sloučenin fosforu závisí. Mezi používané srážecí činidla se řadí například $\text{Al}_2(\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nebo FeSO_4 [56]. Počátečním krokem přeměny fosforečnanů na nerozpustnou sraženinu je jejich odstranění z vodného prostředí. Následně se tvoří koloidní disperze, která flokulací přechází na separovatelné vločky. Většinou je v praxi volen 1,5násobný přebytek srážecí soli. Z ekonomického hlediska je výhodnější nižší dávkování, ale při nižší dávce dochází k eliminaci zvyšování solnosti vody, čímž dochází k nižší produkci kalu. Přebytečné množství kalu způsobuje snížení biodegradability kalu a zvýšení nákladů na manipulaci s kalem a na jeho odstraňování [51].

2.2 Možnosti získávání fosforu

Následující část je čerpána ze zdroje [5], který důkladněji popisuje a rozebírá technologie zabývající se znovuzískáváním fosforu. Jednotlivé procesy fungují různými způsoby a dosahují rozdílných produktů. V této kapitole jsou shrnuty a převzaty podstatné informace z tohoto zdroje.

V některých evropských zemích, zejména v Německu, Nizozemsku a Švýcarsku se za poslední desetiletí zvýšil zájem o výzkum živin a zejména o obnovu fosforu a bylo vyvinuto značné množství technologií pro obnovu fosforu. V České republice je vývoj těchto technologií zatím na počátku.

Pro znovuzískávání fosforu obecně existují tři způsoby získávání:

- z odpadní vody
- z čistírenského kalu
- z popela po termickém využití čistírenského kalu

Obr. 2.2 uvádí přehled metod pro získání fosforu a rozlišení jednotlivých technologií a produktů. Pro získávání fosforu lze použít různé koncepty a postupy a existuje velké množství procesů, které se liší technologickými koncepcemi a provozními parametry.

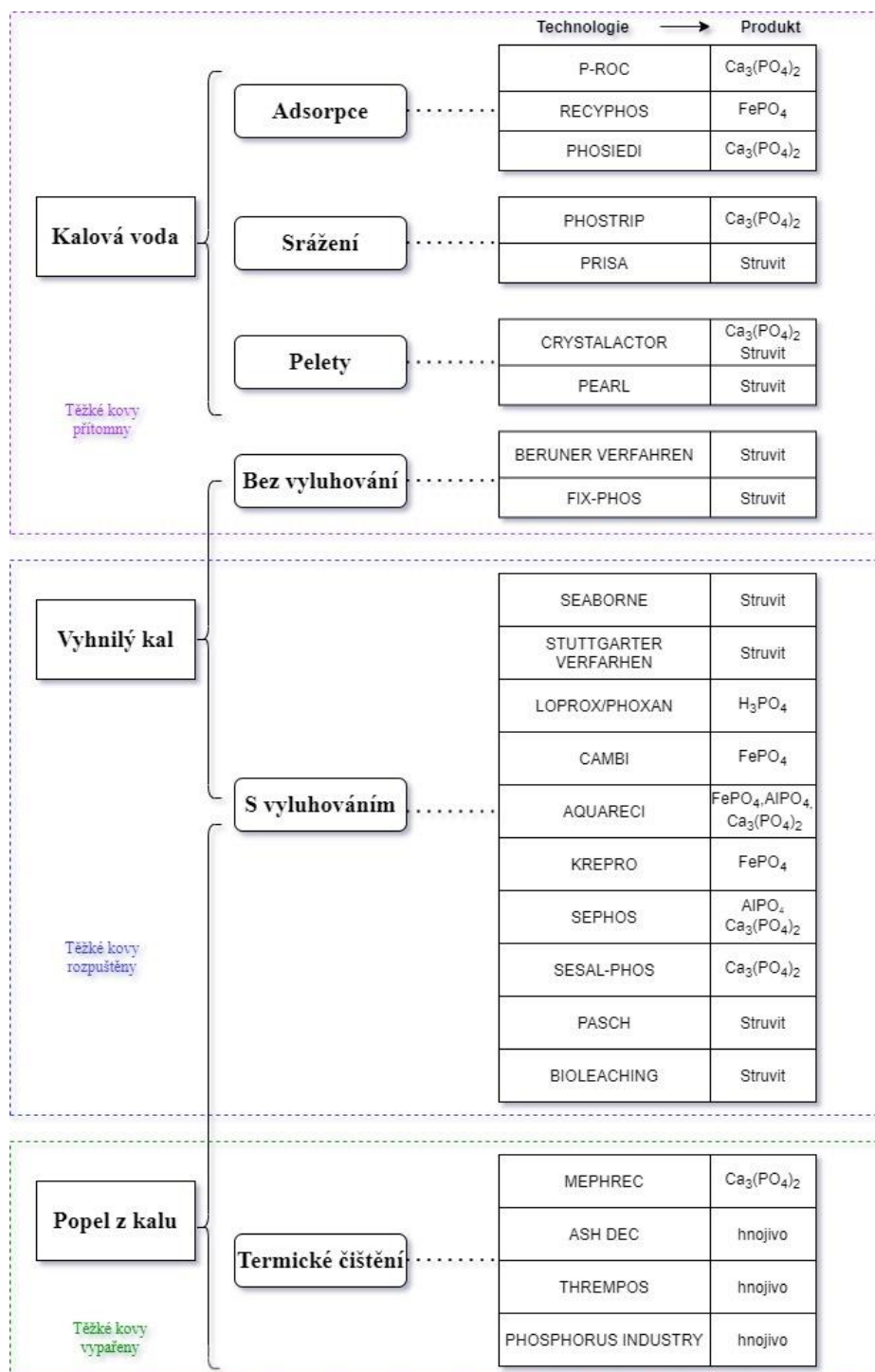
Obecně je možné rozdělit opětovné získávání fosforu do třech oblastí:

- srážení z kapalné fáze
- mokré chemické procesy
- termické zpracování

Při procesu srážení se vysráží nebo adsorbuje fosfát rozpuštěný v odpadní vodě nebo kalu, zatímco kovové ionty zůstávají vázány v kalu a nejsou společně sráženy

s fosforečnanem. Pokud má být fosfor získán z kalu, musí být nejprve rozpuštěn za použití silné kyseliny, tepla anebo tlaku.

V rámečcích s přerušovanou čarou na uvedeném schématu jsou umístěny podobné procesy zabývající se znovuzískáváním struvitu. Procesy srážení lze rozdělit do čtyř různých podskupin – srážení z kapaliny, tvorba pelet, adsorpce a srážení v kalu bez předchozího louhování.



Obr. 2.2 Shrnutí technologií určených k recyklaci fosforu [5]

2.2.1 Srážení z kapalné fáze

Jedná se o krystalizační procesy a chemická srážení. Tyto procesy recyklují rozpuštěný fosfor PO_4^{3-} a používají je průmyslově ověřené procesy, které mohou fosfor získat z odpadních vod, procesních vod a z digestátu. Charakteristické je počáteční zvýšení hodnoty pH vstřikováním vzduchu nebo přidáváním chemikálií. Srážení nebo krystalizace se obvykle dosahuje přidáním hořečnatých nebo vápenatých solí. Vzniklé produkty lze použít jako hnojivo. Velké výhody těchto metod jsou nejen jejich relativně jednoduchá technická provedení a ekonomická proveditelnost, ale také například prevence usazenin v potrubí v důsledku procesů spontánního srážení [57]. V porovnání s ostatními metodami je proces srážení z kapalné fáze jednoduchý proces, kde je k uskutečnění procesu potřeba méně chemikálií a proces je celkově méně náročný. Produkty srážení jsou obvykle struvit a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Mezi známé technologie procesu srážení se řadí DHV Crystalactor, FIX-Phos, AirPrex, Ostara Pearl nebo PHOSPAQ proces [5]. Konkrétnější proces srážení do formy struvitu je popsán v kapitole 3.

2.2.2 Mokré chemické procesy

Při mokrých chemických procesech neboli procesech kyselého štěpení dochází k převedení vázaného fosforu do rozpuštěné formy, které je docíleno použitím kyselin. Pomocí kyselin dojde ke snížení hodnoty pH kalů, takže se přítomné sloučeniny fosforu rozpustí. Za tímto účelem se používá kyselina sírová, chlorovodíková nebo fosforečná a také CO_2 . Stupeň rozpuštění závisí na již zmiňované hodnotě pH, a tedy na použitých kyselinách. Stupeň opětovného rozpouštění fosforu však také zvyšuje opětovné rozpouštění těžkých kovů, které jsou přítomny v kalech. Před zvýšením hodnoty pH roztoku dojde k oddělení veškerých pevných látek. Ke zvýšení hodnoty pH stejně jako v procesech krystalizace a srážení dochází přidáním chemikálií, kterými může být například vápno nebo hydroxid sodný. Následně může být fosfor vysrážen nebo krystalizován. Aby nedocházelo k vytváření většího množství těžkých kovů v produktu, tak se využívají různé metody, např. přidávání komplexotvorných činidel, nanofiltrace, extrakce rozpouštědly nebo iontoměniče. Produkty těchto procesů, stejně jako produkty krystalizace a srážení, se využívají jako dobrá hnojiva [57]. Potenciál zisku, využití a kvalita produktů závisí na technickém a ekonomickém úsilí. Hlavní nevýhodou tohoto procesu je nižší zisk fosforu při tomto procesu, který bývá okolo 60 % [58].

2.2.3 Termické zpracování

Termické zpracování lze aplikovat na kal z čistíren odpadních vod i na popel z čistírenských kalů, pro který je zejména toto využití velmi vhodné. Při termochemickém zpracování nejde o extrakci fosforu, ale o jeho ponechání v matici a převedení ho do dostupné formy. Za tímto účelem se kal nebo popel zahřívají na vysoké teploty. Teploty dosahují různých hodnot a podle druhu jejich metody může být dosaženo teplot 500 až 1000 °C. Tímto způsobem jsou organické sloučeniny zničeny a mohou být odstraněny proudem plynu. K odstranění těžkých kovů se do procesu obvykle přidává minerální soli. Výsledné chloridy těžkých kovů lze poté oddělit pomocí plynné fáze. Také další přísady podporují tvorbu hořčíku a fosforečnanů hořečnato-vápenatých. Je zde potenciál regenerace obnovy fosforu až 90 %. V případě fosfátových produktů z termochemických procesů je třeba poznamenat, že obecně v procesu unikají také důležité složky pro účinky hnojiv [57]. Po tepelném zpracování je možné provést znovuzískání fosforu velmi vysokými

rychlostmi. Jako tepelné zpracování je vhodné pouze monospalování, aby se zajistila vysoká koncentrace fosforu v popelu. Nevýhodou tohoto procesu jsou poměrně vysoké investiční ceny a náročnost procesu, při kterém je potřeba technického personálu [58].

3 Získávání fosforu srážením struvitu

Tato kapitola je věnována podrobnějšímu popisu získávání fosforu metodou srážení struvitu. Srážení struvitu je metoda, při které dochází ke krystalizaci dusíku a fosforu ve formě struvitu, jehož základním informacím a vlastnostem je věnována kapitola 1.3. Jedná se o jeden ze způsobů úpravy odpadních vod, a tedy i fugátu. Pro efektivní průběh reakce je nutno znát některé faktory ovlivňující reakci a zajistit, aby byly dosaženy co nejvhodnější podmínky pro účinnost srážení a výtěžnost struvitu.

Dle mnoha studií bylo prokázáno, že struvit lze tímto procesem získat z odpadních vod v mírách 80 až 90 %. Celková míra účinnosti obnovy fosforu u těchto systémů se pohybuje kdekoli od 50 do 80 % a také snižuje koncentrace amoniaku o 29 % [7].

3.1 Srážecí reakce

Srážecí reakce je základem této metody. Jedná se o chemickou reakci, při které dochází ke tvorbě sraženiny, což je málo rozpustný produkt ve formě pevné látky vznikající kombinací iontů. Určující faktory vzniku sraženiny se mohou lišit. Některé reakce závisí na teplotě, zatímco jiné jsou závislé pouze na koncentraci roztoku. Vzniklé krystaly mohou být suspendovány v celé kapalině nebo mohou padat až na dno roztoku. Obě složky směsi (sraženina a kapalina) mohou být odděleny různými metodami, jako je filtrace, odstředování nebo dekantace. Srážecí reakce jsou využívány v oblastech analytické chemie, a to konkrétněji v oblastech kvalitativní analýzy, odměrné analýzy, vážkové analýzy nebo při oddělování stanovovaného iontu od matrice vzorku. Tvorba sraženin má tři stádia, kterými jsou nukleace, růst krystalů a aglomerace [59].

3.1.1 Nukleace

Prvním stádiem krystalizace je primární nukleace. Po smíchání roztoku sraženého iontu a přidání roztoku srážedla se vytváří zárodečná centra, tzv. nuklea. Velikost zárodečných center je velmi malá mezi 10^{-7} a 10^{-5} . Primární nukleace má 2 typy – homogenní a heterogenní. Při homogenní nukleaci dochází ke srážení z přesyceného roztoku po překročení kritického stupně přesycení. Kritický stupeň přesycení je poměr součinů aktivit reagujících iontů v okamžiku počátku tvorby tuhé fáze. Druhým typem je heterogenní nukleace, která je způsobená částicemi, které jsou předem přítomny v roztoku nebo vlastnostmi stěn nádoby, které katalyzují vylučování sraženiny. Heterogenní nukleace nastává při nižším přesycení než nukleace homogenní [59]. Povrchová sekundární nukleace, musí mít již v suspenzi stejný typ částic jako pevná látka, která krystalizuje. Povrchová sekundární nukleace skutečně odpovídá tvorbě jader na povrchu těchto částic. Nově zrozená povrchová jádra jsou poté oddělena stříhem vyvíjeným kapalinou nebo šoky podrobenými částicemi [60].

3.1.2 Růst

Ve druhém stádiu probíhá růst krystalů, na zárodky narůstají další částice a dochází ke vzniku krystalické nebo amorfni sraženiny. Vzniklá sraženina nemusí mít ihned po vzniku konečnou formu. Po vzniku probíhá stárnutí sraženiny, při kterém se může měnit postupně několik vlastností, jako struktura, stechiometrické složení a rozpustnost. Stárnutí může trvat několik minut nebo i několik let [59].

3.1.3 Aglomerace

Poslední částí tvorby sraženiny je aglomerace neboli shlukování. Naopak od nukleace a růstu, nedochází k aglomeraci ve všech krystalizačních fázích. Při aglomeraci dochází ke změně stupně disperze sraženiny a koloidní disperze přechází na suspenzi. Nejdříve vzniká aktivní forma, což je forma metastabilní s neuspořádanou krystalovou mřížkou, která je zvolna přeměňována na termodynamicky stabilní formu, která je označována jako neaktivní forma. Rychlost přeměny na stabilní formu ovlivňují podmínky reakce nebo druh sloučeniny [61]. K tomu, aby vznikly aglomeráty, musí být dosaženo tří po sobě jdoucích kroků [60]:

- Srážka dvou částic
- Dostatečná doba, během níž tyto dvě částice zůstanou pohromadě
- Přilnutí dvou částic pomocí přesycení

Klíčovými parametry této operace jsou [60]:

- Hydrodynamické podmínky (míchání, lokální turbulence atd.)
- Povaha rozpouštědla (viskozita, hustota atd.)
- Velikost krystalů, které mohou mít silný vliv na první dva kroky
- Hustota množství krystalů, která má přímý vliv na frekvenci srážek krystalů
- Přesycení a rychlost růstu s účinkem na krok přilepení
- Kohezní síly mezi rozpouštědlem, nečistotami a krystaly, které jsou velmi důležité pro druhý krok

Aglomerace je velmi důležitý proces během krystalizace, protože částice jsou velmi malé a poměrně nerozpustné [60].

3.1.4 Indukční doba

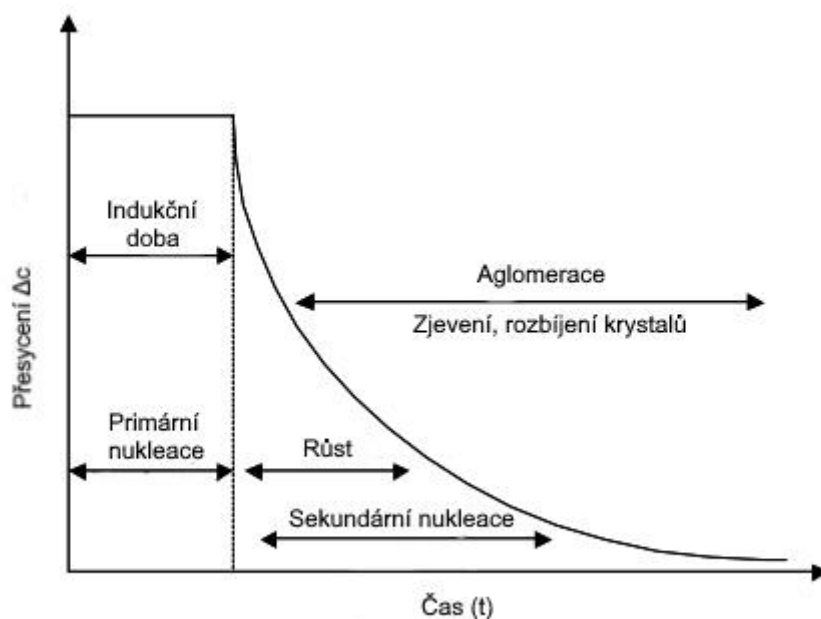
Informace o indukční době krystalizace jsou přebrány ze zdroje [60]. Indukční doba je důležitý parametr, který představuje čas, kdy začala krystalizace na pozorovatelné úrovni. Toto počáteční období závisí na kinetice různých procesech účastnících se reakce, mezi které patří:

- Kinetika míchání
- Kinetika chemických reakcí
- Rychlost nukleace, která vede k zjevu krystalů
- Rychlost růstu vytvořených částic

Indukční čas je možné rozdělit do dvou částí, pokud je míchání a kinetika reakce velmi rychlá:

$$t_{ind} = t_N + t_G \quad (2)$$

Kde t_N je doba nezbytná pro nukleaci a t_G je doba nezbytná pro dostatečný růst.



Obr. 3.1 Vývoj přesycení [60]

Významnou indukční dobu je možné pozorovat pouze pokud je počáteční přesycení takové, kdy se pohybuje v metastabilní zóně primární nukleace. Ve skutečnosti je přesycení přesahující mez metastabilní zóny indukční čas příliš krátký na to, aby byl pozorovatelný.

3.1.5 Rozpustnost

Předpověď rozpustnosti struvitu je důležitá v mnoha aplikacích s odpadními vodami. Termodynamika předpovídá, že struvit bude mít tendenci vznikat, když produkt aktivity konstituujících iontů překročí termodynamický součin rozpustnosti K_{sp} . Termodynamický součin rozpustnosti je pro struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) dán rovnicí [62]:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{-3}] \quad (3)$$

Hodnota K_{sp} závisí na iontovém složení odpadních vod a záleží také na hodnotě pH a teplotě odpadní vody. V různých literaturách se hodnoty součinu rozpustnosti liší. Tabulka 3.1 poukazuje na tyto rozlišnosti dle různých zdrojů. Konvenční techniky studií rozpustnosti a stanovení hodnoty K_{sp} zahrnují buď tvorbu sraženiny, nebo rozpuštění dříve vytvořené soli v destilované vodě nebo jiném rozpouštědle. Veličina K_{sp} bývá často reprezentována konstantou rozpustnosti, která je získána jako [62]:

$$pK_{sp} = -\log pK_{sp} \quad (4)$$

Tabulka 3.1 Hodnoty součinu rozpustnosti struvitu a koncentrace iontů k jejímu dosažení dle různých literárních zdrojů

K_{sp}	pK_{sp}	Mg^{2+} [mg/l]	NH_4^+ [mg/l]	PO_4^{3-} [mg/l]	Literatura
$2,50 \cdot 10^{-13}$	12,60	1,51	1,13	5,98	[63]
$7,10 \cdot 10^{-14}$	13,15	0,99	0,74	3,98	[64]
$7,50 \cdot 10^{-14}$	13,12	1,10	0,76	4,01	[65]
$4,32 \cdot 10^{-13}$	12,36	1,81	1,36	7,18	[66]

Literatura [62] uvádí několik důvodů vysvětlující velké nesrovnalosti v uváděných hodnotách rozpustnosti:

- Účinek iontové síly je často zanedbáván
- Pro výpočty jsou uvažovány různé chemické látky
- Není vždy používána hmotnostní bilance a rovnice elektroneutality
- Variace přítomnosti jak organických, tak anorganických komplexů, tak i rozpuštěných druhů vytvořených mezi hlavními složkami struvitu

Rozpustnost struvitu ve vodě je velmi nízká, kolem 160 mg/l při pH 7 a 25 °C, se součinitelem rozpustnosti (K_{sp}) mezi 10^{-10} a $10^{-13,3}$ [64], ale vysoce rozpustný v kyselinách – 0,178 g/100 ml při 25 °C v 0,01 mol/l HCl a 0,033 g/100 ml při 25 °C v 0,001 mol/l HCl [67]. Dle [68], klesá rozpustnost struvitu se zvyšující se hodnotou pH a zároveň také s rostoucí koncentrací fosforečnanů v roztoku. Při přesažení hodnoty pH nad 9 také dochází ke zvýšení rozpustnosti. Taktéž teplota má vliv na rozpustnost, s rostoucí teplotou rozpustnost vzrůstá. V rozmezí teplot 10 až 65 °C je rozpustnost nízká. K maximální rozpustnosti v důsledku změny struktury krystalů dochází při teplotách nad 65 °C. Díky nízké rozpustnosti je využití struvitu vhodné jako již zmiňované hnojivo [69].

3.2 Faktory ovlivňující reakci

Celý proces srážení struvitu je ovlivňován několika důležitými faktory, které mohou výrazně zvyšovat zisk fosforu. Tyto hlavní podmínky, mezi které patří molární poměry, teplota, hodnota pH nebo rychlost míchání jsou popsány v následujících podkapitolách. Informace o jednotlivých faktorech a výtěžnostech struvitu jsou v literaturách velmi různorodé.

3.2.1 Molární poměry

Podle rovnice 1 dochází k nukleaci struvitu když jsou v roztoku Mg^{2+} , NH_4^+ a PO_4^{3-} přítomny v ekvimolární koncentraci. Tyto tři složky jsou tedy klíčovým faktorem při tvorbě krystalů [70]. Molární koncentrace těchto iontů se značně liší v různých odpadních vodách. Mnoho odpadních vod je charakterizováno vyšším molárním množstvím amonných kationtů v porovnání ostatních složek. Tento rozdíl je velmi výrazný u odpadních vod, jako je výluh a digestát pocházející z anaerobních biologických procesů. Pouze ve výjimečných případech existuje deficit dusíku v porovnání s obsahem PO_4^{3-} , a Mg^{2+} [71]. V případě, kdy je záměr opětované získávání fosforu, je kvůli nadbytku amonného iontu nutné pouze přidání hořčíku a proces závisí hlavně na molárním poměru Mg:P [70]. Srážení struvitu zaměřované na odstraňování fosforu a amoniakálního dusíku je dražší, protože je nutné přidání jak činidel hořčíku, tak fosforu. V tomto případě je účinnost procesu přímo spojena s molárními poměry mezi třemi prvky Mg:N:P. Navzdory stejným molárním množstvím

požadovaným pro srážení struvitu by měla být činidla předávkována, pokud jde o teoretickou hodnotu, protože ve skutečné odpadní vodě existují kompetitivní ionty, jako jsou Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} atd., které mohou reagovat s Mg^{2+} a PO_4^{3-} , což snižuje jejich dostupnost pro tvorbu krystalů [72].

Optimální molární poměry závisí na chemicko-fyzikálních vlastnostech odpadních vod. Dávky srážecích činidel závisí na typu chemikálií používaných jako zdroje hořčíku a fosforu. Vhodné molární poměry se dle různých literárních zdrojů mírně liší. V případech, kdy je proces zaměřený na odstranění a regeneraci fosforu, je důležité použít molární poměr $\text{Mg}:\text{P}$ vyšší než stechiometrická hodnota. Optimální hodnota dle různých studií se pohybuje mezi 1,3–1,6. Při poměru nižším jak 1,05:1 dochází ke smíšenému vzniku struvitu a hydroxyapatitu. Každopádně vysoká koncentrace Mg^{2+} může vést ke vzniku hořečnatých fosforečnanů, tím pádem menšímu vzniku struvitu [73]. Účinnost srážení ovlivňuje také poměr $\text{Mg}:\text{Ca}$, poměr by měl být větší než 2. Koncentrace vápníku bývá v odpadních vodách vyšší než koncentrace hořčíku. Větší množství vápníku v odpadní vodě může způsobovat vznik fosforečnanu vápenatého, který limituje vznik struvitu [74]. Dle studie [74] byla stanovena doporučená hodnota tohoto poměru jako 2,25:1. Obecně bylo zjištěno, že vyšší koncentrace hořčíku nemají negativní vliv na proces srážení, ale dochází k nižšímu vzniku množství struvitu ve sraženině. Při znovuzískávání fosforu se také jeví jako vhodný molární poměr $\text{N}:\text{P}$ jako 3:1. Vysoký poměr $\text{N}:\text{P}$ může negativně ovlivňovat účinnost srážení [74]. Pro odstraňování amoniakálního dusíku a fosforu zároveň se názory na optimální poměry také liší. Například dle práce [61] byl vhodný molární poměr stanoven jako $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 3,2:1:0,8$.

3.2.2 pH

K tvorbě struvitu dochází, když koncentrace Mg^{2+} , NH_4^+ a PO_4^{3-} překročí koeficient rozpustnosti K_{sp} . Hodnota pH je nejdůležitějším prvkem celého procesu. Mnoho studií zkoumalo optimální rozmezí pH pro srážení struvitu a s postupem času bylo dosaženo přesnějších výsledků, každopádně se stále zdroje neshodují. Ke srážení struvitu dochází za alkalického pH. Podle literatury se hodnota pH minimální rozpustnosti struvitu pohybuje od 8 do 11 [74].

V literatuře [75] byla vhodná hodnota pH zkoumána prostřednictvím matematického modelování a bylo zjištěno, že srážení struvitu v anaerobních lagunách může probíhat v rozmezí pH 7–11 s minimální rozpustností při pH 9. Tvrzení bylo zkoumáno dále v [76] a bylo dosaženo výsledku, že pozitivní účinek alkalických podmínek není relevantní pro pH vyšší než 9 pro tvorbu struvitu v reaktoru. Dle [77] byla identifikována optimální hodnota pH mezi 8,5 a 9,3, naopak [78] uvádí optimální rozmezí v intervalu 9–9,5 se stupněm čistoty nad 90 % regenerované sraženiny. Na základě provedených experimentů ve zdroji [74] se jeví optimální hodnota pH 8,5. Při prováděných experimentech se výtěžky sraženiny pohybovaly okolo 85 % a v roztocích již nezůstávaly žádné orthofosforečnany.

Naopak v jiných studiích byly identifikovány vyšší hodnoty pH pro optimální srážení. Například dle [79] byla zjištěna minimální rozpustnost při pH 10,3 a dle [80] 10,5. Rozdíly v uvedených literárních zdrojích jsou pravděpodobně způsobeny složením odpadní vody, které se v jednotlivých pracích liší. Různé typy iontových látek v odpadní vodě ovlivňují tvorbu krystalů. Přítomnost iontů jako jsou Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} mají ve spojení s hodnotami pH také vliv na proces srážení. Například pokud je velká

přítomnost koncentrace vápníku Ca^{2+} při hodnotě pH vyšší jak 10 může dojít k tvorbě metastabilní formě hydroxyapatitu a pouze malou část struvitu. Na základě těchto poznatků nelze předpokládat jedinečnou hodnotu pH pro srážení struvitu, každopádně dle typu odpadní vody lze odhadovat vhodnou hodnotu pH [81].

3.2.3 Teplota

Teplota ovlivňuje proces méně než pH nebo molární poměry, každopádně může ovlivňovat rozpustnost struvitu. V mnoha studiích se názory na optimální teplotu v průběhu procesu liší a ze všech provozních podmínek je hodnota teploty nejméně předurčena a často bývají experimenty prováděny při pokojové teplotě. Názory na maximální teplotu jsou také velmi různé a v různých literaturách byla tato hodnota určena jako 20 °C [82], 30 °C [62] a 50 °C [83]. Každopádně musí být zdůrazněno, že maximální hodnota 50 °C v literatuře koresponduje teplotě rozkládání struvitu [84]. Hodnota součinitele rozpustnosti K_{sp} se zvyšuje s teplotou až do 30 °C a poté klesá. Při rozmezí teploty 5 až 35 °C je pro odstranění fosfátů zvýhodňována nižší teplota. Například disertační práce [74] stanovila na základě provedených experimentů ideální podmínky pro srážení struvitu z odpadní vody z chovu prasat na 5 °C a reálné na 15 °C. Ohled je potřeba brát také při následném sušení získané sraženiny, jelikož při teplotách vyšších jak 30 °C může struvit ztrácet krystalově vázanou vodou [85], zdroj [86] uvádí možnost sušit i při teplotě 40 °C.

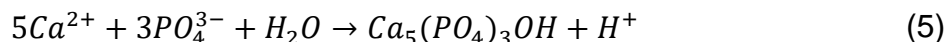
3.2.4 Míchání

Reaktory, jejichž součástí je míchací zařízení, jsou nejpoužívanější reaktory v laboratorních studiích a ze strukturálního hlediska se jedná o jednoduché jednotky. Velkou výhodou míchadla je umožnění homogenizace odpadní vody s reaktanty. Míchání uvnitř reaktoru představuje základní aspekt, který ovlivňuje tvorbu struvitu. Účinné míchání podporuje nukleaci a růst krystalů zlepšením přenosu hmoty iontů z roztoku do pevné fáze. Například studie [87] provedená na syntetických a skutečných vzorcích moči prokázala, že zvýšením energie míchání ze 160 ot/min na 240 ot/min se zvýšila účinnost srážení struvitu o 33 %. Experimenty provedené ve zdroji [88] prokázaly, že morfologie krystalů byla dendritičtější v oblastech reaktoru ovlivněných nízkou turbulencí, zatímco krystaly měly pravidelnější tvary v oblastech s vyšší turbulencí. Příliš nízká rychlost míchání vede k tvorbě zanášení na lopatkách míchadla, což vede ke snížení účinnosti míchání, a tím ke snížení kvality krystalů struvitu. Nedostatečná míchací energie lokálně zvyšuje přesycení v roztoku, a proto podporuje lokální tvorbu jader nových krystalů bez podpory jejich růstu, proto se rychlost růstu krystalů zvyšuje s podmínkami turbulence v reaktoru [89]. Růst a morfologie krystalů však zmizí nad určitou rychlosti míchání, která byla vypočítávána při rychlosti vyšší než 500 ot/min. Problém může nastat při dlouhé době reakce, protože vlivem míchadla může dojít k rozbíjení vzniklých krystalů. Dle experimentů [74] a [61] je na počátku reakce rychlost míchání nastavena na hodnotu okolo 200 ot/min pro účinnou homogenizaci reaktantů a poté nastavena na nižší hodnotu v rozmezí 60-100 ot/min po zbytek celého procesu.

3.2.5 Přítomnost kompetitivních iontů

Přítomnost kompetitivních iontů v roztoku jako jsou Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- atd. může značně ovlivnit nukleaci a růst krystalů struvitu. Mohou mít negativní dopad na indukční dobu, morfologii nebo velikost krystalů. Ionty Na^+ a K^+ mohou spolu soupeřit s NH_4^+ při tvorbě sloučenin struvitu podporujících tvorbu MgNaPO_4 a MgKPO_4

místo MAP [90]. Podle některých studií může tvorba MgKPO_4 probíhat pouze v případě nízkého množství NH_4^+ . Tvorbě struvitu může také bránit vysoká hodnota alkality. Zejména HCO_3^- a CO_3^{2-} jsou schopné vázat ionty Mg^{2+} a NH_4^+ , což vede k tvorbě stabilních vodných fází MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ a NH_4CO_3 , a proto snižuje dostupnost dvou složek pro struvitovou nukleaci [50]. Další nepříznivý účinek na srážení MAP je spojen s přítomností iontů Ca^{2+} . Vysoká hladina vápníku v roztoku může skutečně zcela znemožnit tvorbu struvitu. Kromě toho, když ionty vápníku interagují s ortofosforečnanem, může nastat produkce apatitu a hydroxyapatitu. Tyto mechanismy odečítají fosfátové ionty z roztoku, a proto snižují tvorbu struvitu. Vztah, kterým se vápník váže na fosfát ve formě hydroxyapatitu, je uveden níže [72]:



Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.2.1, vápník reprezentuje iont, který soupeří s hořčíkem při tvorbě složek ve sraženině, a proto je vhodné zvolit optimální poměr Mg:Ca, který je v uvedené kapitole vysvětlen.

3.2.6 Srážecí činidla

K uskutečnění co nejvíce efektivního procesu srážení, je obecně nutno přidání vhodného množství hořčíku, a pokud je potřeba odstraňování také amonia, dodává se chemikálie obsahující fosfor. Optimální množství těchto činidel musí být uváženo na základě chemicko-fyzikálních charakteristik odpadních vod. K úpravě hodnoty pH je ve většině případů také potřeba dodání alkalických sloučenin [91]. Výběr činidla má významný dopad na efektivitu procesu a zároveň na ekonomickou výhodnost. Činidla by měla být jednoduchá k použití a v omezeném množství obsahovat prvky, které by negativně ovlivňovaly prvky nukleačního procesu. Ke zvýšení ekonomické výhodnosti procesu je důležité identifikovat vhodnou volbu pro danou aplikaci.

Činidla pro zdroj hořčíku

Nejčastější činidla jako zdroj hořčíku se používají čistá činidla jako jsou MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nebo MgO [91]. Některé z těchto solí, jako jsou MgSO_4 a MgCl_2 mají tu výhodu, že jsou velmi rozpustné a umožňují znovu získat sraženinu s vysokým stupněm čistoty. Využívají se také v plném rozsahu v řadě zavedených aplikací. Jejich nevýhodou je však výrazné zvýšení koncentrací Cl^- a SO_4^{2-} , kterým dochází k zhoršení kvality odpadní vody [84]. Při využití MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ naopak k těmto problémům nedochází. Činidlo MgO má nízkou rozpustnost ve vodě, proto aby bylo možné účinně nadávkovat správné množství iontů Mg^{2+} v roztoku, je nutné upravit MgO rozpouštěním kyselinou, což komplikuje proces srážení. V případě, kdy je požadováno přidání také činidla fosforu, je vhodná kombinace použití MgO s H_3PO_4 , ve kterém je MgO přídavkem této kyseliny rozpouštěno. Každopádně pro dané molární poměry Mg:N:P, kombinace těchto dvou zmíněných činidel, vykazovala nejhorší výsledky při testování různých kombinací činidel. Chemikálie MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ byly prokázány jako méně vhodný zdroj Mg^{2+} v případech, kdy bylo potřeba odstranění NH_4^+ . V některých případech bylo nutno zdvojnásobit jejich dávky z důvodu jejich nízké rozpustnosti. Látka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ také ovlivňuje hodnotu pH roztoku, každopádně molární poměr Mg:P a pH hodnota nemůžou být upravovány nezávisle na sobě [92]. Jako vhodný výběr činidla se jeví $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, díky jeho vysoké výtěžnosti a zároveň poměrně dobré ekonomické dostupnosti.

V posledních letech jsou zkoumány levnější zdroje hořčíku, mezi které se řadí zejména magnezit, mořská voda nebo popel ze dřeva [69]. Magnezitem lze oproti využití MgCl_2 dosáhnout velké redukce ceny procesu, a to až okolo 18 % [93]. Nevýhodou je zde nutná potřeba přidání značného množství HCl , pro rozpuštění veškerého obsahu hořčíku v magnezitu. Mořská voda představuje levný zdroj hořčíku především kvůli jeho vysokému obsahu, přibližně 146 kg Mg/m^3 [87]. Problémy spojené s používáním mořské vody jsou tvorba jemných krystalů a vznik kalcitu místo struvitu. Podobný problém nastává při použití popela ze dřeva, kdy dochází mimo jiné k vyšší produkci hydroxyapatitů [94].

Činidla pro zdroj fosforu

Pro aplikace zaměřené na odstranění a znovuzískání NH_4^+ z odpadních vod, musí být mimo činidla se zdrojem hořčíku použita také činidla pro zdroj fosforu. Mezi tato nejčastěji využívaná činidla patří sloučeniny jako jsou H_3PO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 nebo NaH_2PO_4 . Tyto chemikálie umožňují vysokou účinnost odstraňování NH_4^+ a zároveň také produkci struvitu s velkým stupněm čistoty. Přidání těchto činidel ale značně zvyšuje náklady celého procesu. Proto je stejně jako u činidel hořčíku nutno identifikovat vhodná činidla pro co nejvíce efektivní proces. V tomto ohledu dosahuje H_3PO_4 nejlepších výsledků [84].

Sloučeniny pro úpravu pH

Hodnota pH je velmi důležitou charakteristikou celého procesu, a proto je dosažení její optimální hodnoty velmi podstatné. K úpravě hodnoty pH je nejčastěji využíváno alkalických sloučenin jako jsou NaOH , MgO , Mg(OH)_2 nebo KOH . Rozpustné sloučeniny jako jsou NaOH a KOH jsou jednoduchou a efektivní korekcí této hodnoty, ale zvyšují salinitu roztoku a dodávají roztoku nežádoucí sodík nebo draslík, který by mohl narušit formování struvitu. Naopak MgO a Mg(OH)_2 dodávají ionty Mg^{2+} potřebné pro nukleaci struvitu, každopádně vzhledem k jejich nízké rozpustnosti musí být tyto sloučeniny rozpuštěny v kyselinách. Zároveň nemůže být přídavek iontů Mg^{2+} a úprava pH řešena jednotlivě. Nejčastěji bývá pro úpravu pH využívána látka NaOH [95].

Zvýšení pH lze dosáhnout také provzdušňováním odpadních vod. Tímto způsobem je CO_2 odstraněn z vodného roztoku, což má za následek změnu pH. Účinnost této technologie nicméně závisí na různých parametrech, mezi které patří charakteristika vstupní látky, teplota nebo průtok provzdušňování [73]. Tímto způsobem dochází k výraznému ušetření chemikálií potřebných pro úpravu pH, a tedy ekonomicky nejvhodnějšímu řešení. Technologie odplyňování CO_2 byla prokázána s vysokou účinností při odstraňování amoniaku z vysoce koncentrovaných vod. Některé studie uvádějí použití procesů zahrnující kombinaci provzdušňování a použití alkalických činidel [96].

3.3 Získaný produkt

Při srážení dochází ke vzniku malých krystalů struvitu ve sraženině. Krystaly mívají nejčastěji velikost 10–100 μm . Větší velikost krystalů může být dosažena dobou zdržení v reaktoru a koncentrací fosforu [74]. Obnovený fosfor ze zařízení na čištění odpadních vod ve formě struvitových peletových hnojiv s pomalým uvolňováním lze prodat do zemědělských výrobních provozů jako náhradu za tradiční fosfátová minerální hnojiva. Struvitová hnojiva, jako produkt, vykazují nižší koncentrace kontaminantů a nečistot, ve srovnání s fosfátovými minerálními hnojivy. Fosfátové rudy často obsahují toxické těžké kovy a radionuklidy, zatímco struvitová hnojiva

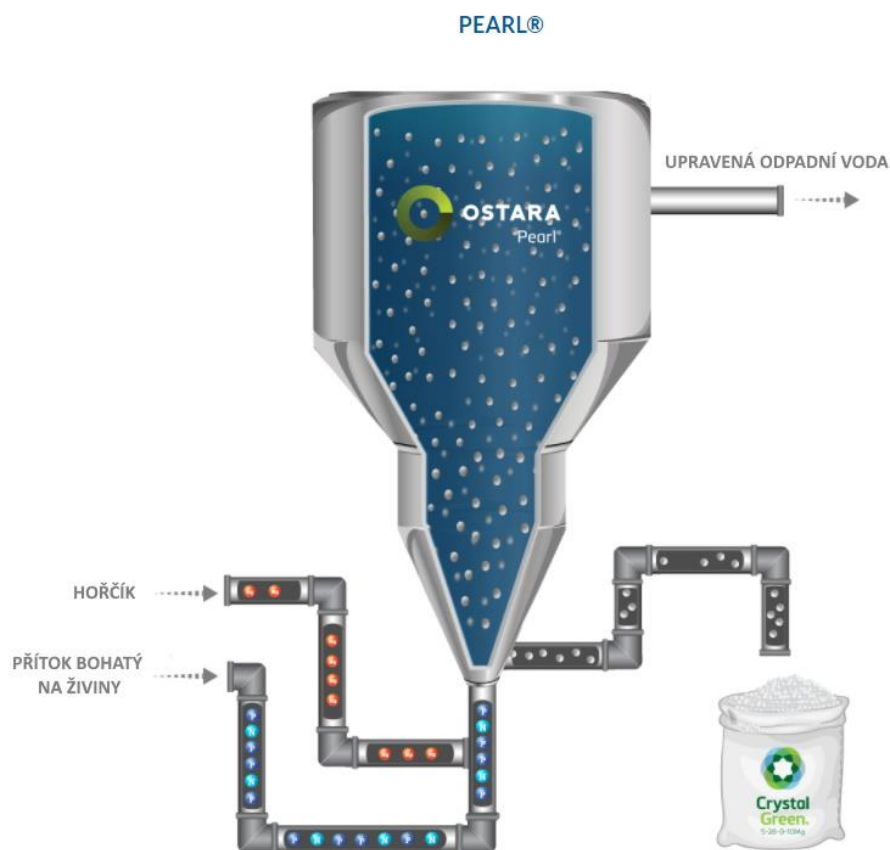
neobsahují patogeny, těžké kovy a radioaktivní sloučeniny. Struvit také v některých případech prokázal rovnocennost a v některých případech prokazoval i lepší výsledky, pro dodávání anorganického fosforu rostlinám, oproti fosforečnanovým minerálním hnojivům. Experimenty také prokázaly, že výsledná účinnost struvitového hnojiva je 117 % oproti hnojivu na bázi fosforečnanu amonného [7].

3.4 Konkrétní příklady technologií

Nejpoužívanějšími reaktory v odvětví pro srážení struvitu jsou fluidní objemové reaktory a míchané nádrže, přičemž druhý uvedený způsob je z nich nejsnadnější na nastavení a ovládání. Fluidizované reaktory jsou náročnější, protože potřebují nepřetržitý tok, aby udržovaly fluidní objem. Na trhu existují zařízení několika firem, které se svým procesem odlišují [97]. Celosvětově existuje přibližně 80 instalací zařízení srážení struvitu, z toho 19 různě fungujících typů této technologie. Odhaduje se, že v roce 2020 v EU bylo získáno mezi 990 a 1250 tunami fosforu ve formě struvitu [98]. Pro příklad jsou uvedeny čtyři technologie, jedná se o technologie The Pearl, AirPrex a NuReSys a PRISA.

3.4.1 The Pearl®

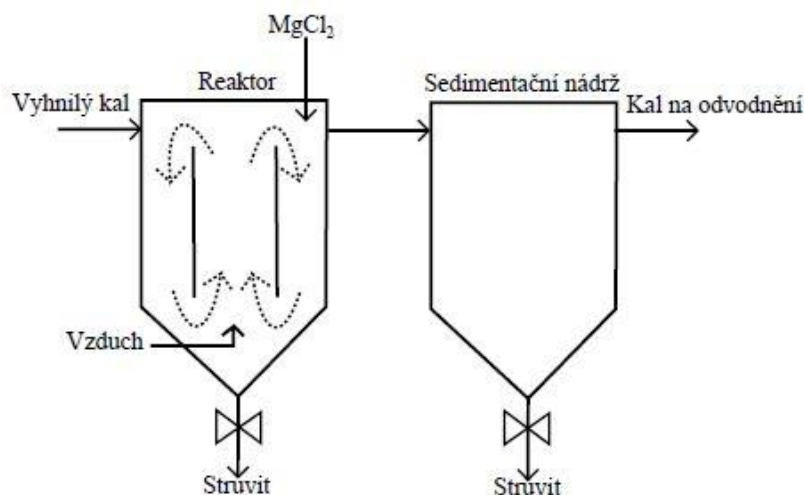
Proces Pearl® je přední technologií pro řešení obnovy živin od společnosti Ostara. Společnost byla založena v roce 2004 a aktuálně má 4 různé konfigurace reaktorů. V dnešní době má již 22 instalací po celém světě. Z toho 15 v USA, 2 v Kanadě a 5 v Evropě. Tato technologie extrahuje fosfor a amoniak z toků bohatých na živiny a přeměňuje tyto živiny na vysoce čisté struvitové pelety. Společnost Ostara spravuje tento získaný materiál a prodává ho jako vysoce kvalitní hnojivo s pomalým uvolňováním, nazývané jako Crystal Green® [99]. Zařízení pro tento proces je reaktor s fluidním ložem. V procesu jsou dva základní principy a to, maximalizace účinného odstraňování živin a důsledné získávání vysoce kvalitního komerčního hnojiva. Proces Pearl je řízen chemickým přidáváním činidel. Přidávají se rozpustné hořečnaté soli, aby se ovlivnila iontová koncentrace, a je-li třeba, přidá se hydroxid sodný pro úpravu pH. Chemikálie a přítok postranního proudu se poté zavádějí na dno reaktoru, kde začíná docházet ke struvitové krystalizaci. Upravená odpadní voda je vypouštěna z horní části reaktoru, která je dále vrácen do ČOV k dalšímu zpracování. Část zpracovaného odpadu z horní části reaktoru se vrací do spodní části reaktoru v recyklační smyčce. To umožňuje kontrolu velikosti produktu a také přizpůsobení systému proměnným průtokům krmiva. Rychlost recyklace je automaticky řízena systémem Pearl Control a nemá vliv na celkovou účinnost odstraňování fosforu. Rostoucí pelety hnojiva v reaktoru se udržují v suspenzi pomocí recyklovaného proudu. Když je dosaženo cílového množství struvitu v reaktoru, reaktor automaticky sklídí hnojivo a odesílá ho do zavedeného systému pro manipulaci s produkty. Produkt je odvodněn, sušen, tříděn podle velikosti a následně skladován. Celý systém je plně automatizován [100].



Obr. 3.2 Technologie společnosti Ostara [99]

3.4.2 AirPrex

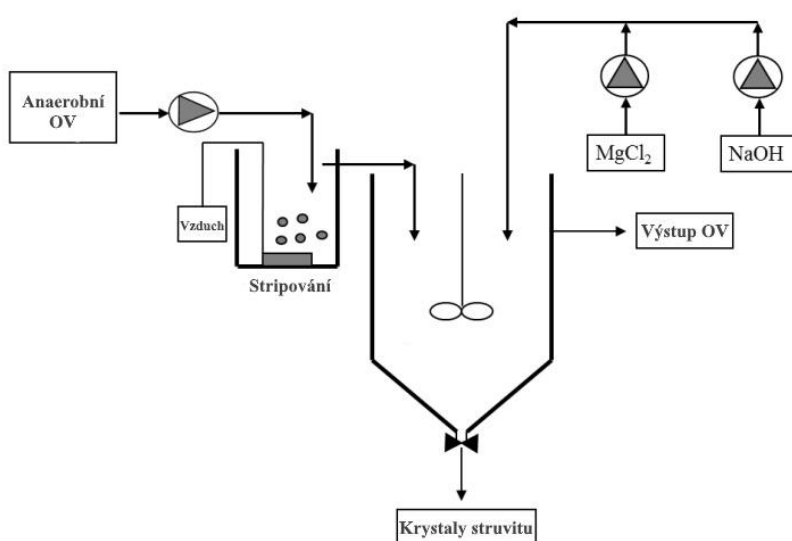
Proces AirPrex, zaměřující se na obnovu fosforu, je struvitová technologie, která byla instalována v ČOV v plném rozsahu různých velikostí. AirPrex se obvykle instaluje mezi anaerobní reaktor a odvodňovací zařízení. Struvit se vysráží přidáním MgCl_2 a úprava hodnoty pH probíhá provzdušňováním reaktoru [101]. Vzduch kromě zvyšování hodnoty pH slouží také k rozmíchání srážecího činidla a zároveň k míchání reaktoru. Vzniklé krystaly jsou odebrány ve spodní části kónického reaktoru. Ve druhé nádrži dochází k usazování menších krystalů struvitu, které se neodseparovaly v reaktoru [74]. Implementace této technologie může zajistit 90 % snížení rozpuštěného i celkového fosforu ve zpětném toku a zmírnění nepříjemného srážení struvitu v potrubí a v odvodňovacím zařízení. Vysrážený struvit se využívá stejně jako u ostatních aplikací, jako hnojivo [101].



Obr. 3.3 Technologie AirPrex [74]

3.4.3 NuReSys

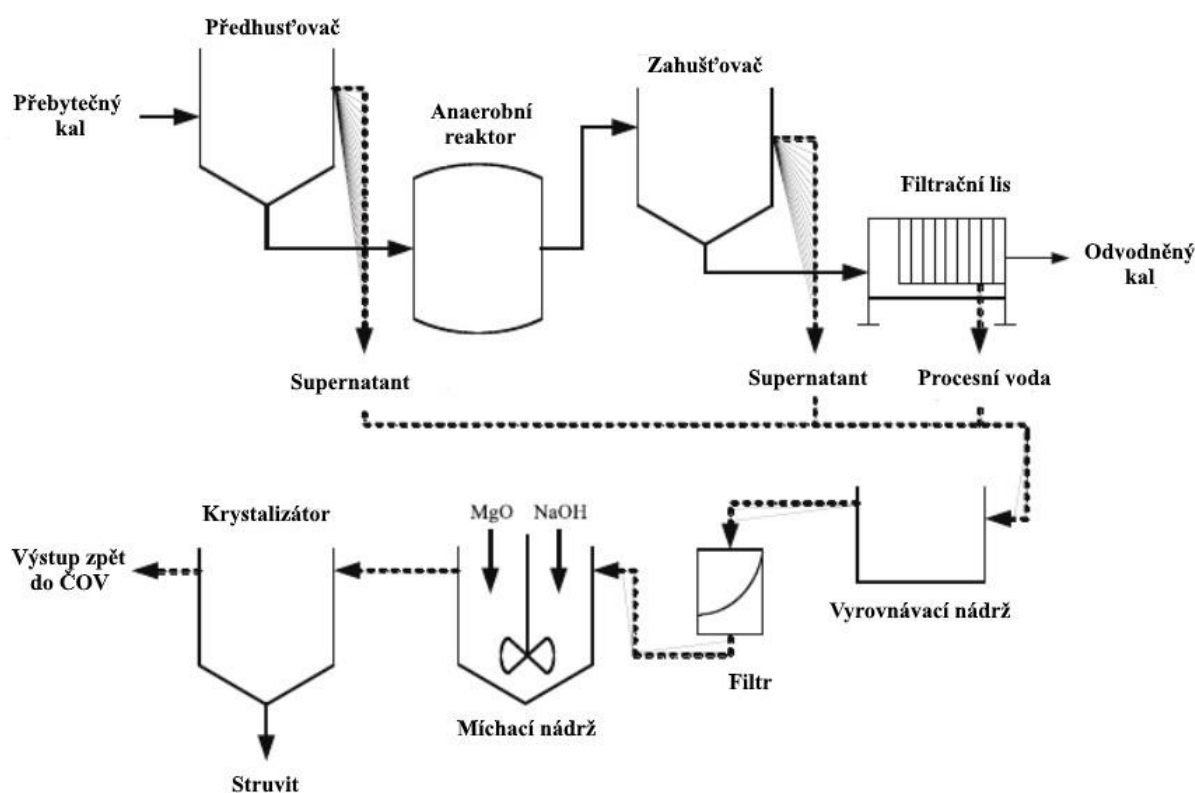
NuReSys (Nutrient Recovery Systems) je belgická společnost založená v roce 2011, která dodává zejména technologii řízené struvitové krystalizace. Nejedná se o společnost zabývající se hnojivy. Jejím jediným a hlavním účelem je využití fosfátu jako hnojiva. Flexibilita procesu umožňuje jeho přizpůsobení v řadě kombinací k vyřešení kritických problémů souvisejících s fosfáty u zákazníka [102]. Tato technologie využívá přidávání chemikálií $MgCl_2$ a $NaOH$ do krystalizačního reaktoru. Krystalizační nádrž je vybavena jednoduchým lopatkovým oběžným kolem a speciálně vyvinutým plně automatizovaným řídicím algoritmem, zajišťující optimální pH, dávkování činidla a měnící se intenzitu míchání. Tímto způsobem dochází k růstu nových krystalů a zabraňuje se nežádoucímu zanášení oběžného kola nebo reaktoru. Vytvořené struvitové pelety jsou odstraněny přerušovaným proplachováním [103].



Obr. 3.4 Technologie NuReSys [103]

3.4.4 PRISA

Prvním krokem procesu PRISA je okyselení přebytečného kalu za zvýšeného biologického odstraňování fosforu, za účelem rozpuštění fosfátů před anaerobní digescí. Rozpouštění fosfátů se uskutečňuje v předhusťovači a je k tomu dosaženo prodloužením hydraulické retenční doby a pravidelným mícháním kalu. Zahuštěný kal se oddělí od supernatantu, který obsahuje obrovské množství fosfátu, který byl předtím biologicky vázán. Malá část rozpuštěného fosfátu vychází z hydrolýzy biomasy. Při digesci kalu dochází k fixaci určitého množství rozpuštěného fosfátu na částice kalu, proto je důležité získání co nejvíce fosforu před touto digescí. Při digesci dochází k inkrustaci nádrží, agregátů a trubek, čemuž je spontánní krystalizací struvitu zabráněno nebo alespoň velmi sníženo. Následně kal pokračuje do zahušťovače a je mechanicky odvodněn. Supernatant ze zahušťovače a filtrátu je bohatá na amoniak a také obsahuje určité množství fosfátu. Nakonec jsou všechny proudy procesní vody smíchány ve vyrovnávací nádrži a pevné látky jsou odstraněny látkovým filtrem. V krystalizačním reaktoru vzniká struvit dávkováním MgO a pH je upravováno $NaOH$ [104].



Obr. 3.5 Proces systému PRISA [104]

3.5 Ekonomické zhodnocení procesu

Implementace technologie srážení struvitu není možná pro všechny čistírny odpadních vod. Zavedení technologie srážení struvitu je vhodné pro zařízení EBPR a BNR s anaerobním reaktorem, sloužícím k biologickému odstraňování fosforu popsaných v kapitole 2.1.1. Bezpochybně je k modernizaci zařízení nutné, aby byla ekonomicky výhodná. Vzhledem k vyšším nákladům tohoto procesu, to může být poněkud

komplikované. Výroba struvitových hnojiv je nákladnější, než výroba fosfátových minerálních hnojiv [7].

Hodnota získaného fosforu ve formě struvitu, má tendenci být vyšší než u fosfátové rudy, kvůli vyšší kvalitě čistoty a také nízkému znečištění těžkými kovy. Jeho velkou nevýhodou je jeho nákladnější výroba, která je u struvitu například 2 970–9 760 Kč/t, ve srovnání s cenou vyžadovanou pro fosfátovou rudu, která je 850–1 060 Kč/t. (Tento nákladový rozdíl je vyvážen doporučenou tržní hodnotou) [105].

Ohledně globálního ekonomického potenciálu znovuzískávání fosforu neexistuje mnoho studií. Jelikož je trh se struvitem poměrně nový, ceny se od počátku jeho vzniku velmi liší. Pochopitelně dochází k jeho cenovému vzrůstu, ale cena se odvíjí také od kvality poskytovaného produktu a lokality prodeje. Studie [95], v roce 2001 v Japonsku zjistila, že struvit získávaný z odpadních vod se prodává společností zabývajícím se hnojivy za ceny 6 365 Kč/t. Ve stejném roce uvedla studie [46], že byl struvit v Austrálii prodáván v cenovém rozmezí 4 670 až 7 850 Kč/t. Později v roce 2006 byla studií [51] cena struvitu na trhu odhadována okolo 11 670 Kč/t. Na základě průzkumu trhu a vytvořeného modelu, byla studií [106] v roce 2009 byla odhadovaná cena struvitu mnohem vyšší než předchozí zmíněné hodnoty a to 19 095 Kč/t. Dle stejného modelu byla v roce 2015 odhadnuta tržní cena na 20 260 Kč/t. Modelové cenové rozpětí pro globální struvitovou produkci, uváděné v různých studiích, pokrývá spektrum různých výrobních nákladů [103]. Prodejní cena struvitu (nebo různých forem obnoveného fosforu) je příliš vysoká ve srovnání s cenou primárního P získaného z dolů. Naopak studie vypracovaná v roce 2020 ukazuje, že v současné době je struvit prodáván v rozmezí 0–2 560 Kč/t, ale v některých případech i za výrazně vyšší ceny 8 965 Kč/t (Phoshorgreen – produkt technologie Phospogreen) až 25 610 Kč/t (PEARL – produkt technologie The Pearl). To by znamenalo, že v přibližně 80–87 % případů, se struvit prodává za nižší ceny než je odhadovaná tržní hodnota jejich makroživin [98].

Obavy z nákladů mohou bránit příležitostem modernizace ČOV. Majitelé a investoři těchto technologií nemusí mít zájem investovat do modernizace, bez ohledu na to, jak moc je touto modernizací snižováno znečišťování vod. Prodej struvitových pelet jako hnojiva pokrývá pouze jednu třetinu ročních nákladů na chemické vstupy. K tomu se samozřejmě ještě připočítají další provozní náklady. Technologie jsou však stále předmětem vývoje a postupně dochází ke snižování nákladů [46].

Studie [107] se zabývá provozem systémů využití struvitu v ČOV v Belgii, Leuvenu. Uvádí technicko-ekonomické zhodnocení tohoto procesu a analýzu některých peněžních toků. Tabulka 3.2 představuje zmíněnou analýzu. Shrnutí uvádí důležité poznatky, které by měly být brány v úvahu před investicí do těchto technologií.

Na základě této provedené analýzy v roce 2015, při ceně prodeje struvitu 13 700 Kč/t¹, by zařízení mělo návratnost investic za 10 let. Instalace technologie srážení struvitu prokazuje pozitivní ekonomickou návratnost, když jsou zohledněny náklady na údržbu a přínosy pro životní prostředí [107].

¹ Všechny ceny v kapitole 3.5 byly převáděny dne 12. 5. 2021 dle následujících kurzů: 1 USD = 21,22 Kč, 1 EUR = 25,61 Kč

Tabulka 3.2 Uvažované peněžní toky studie zabývající se technologií srážení struvitu v Belgii, Leuvenu [107]

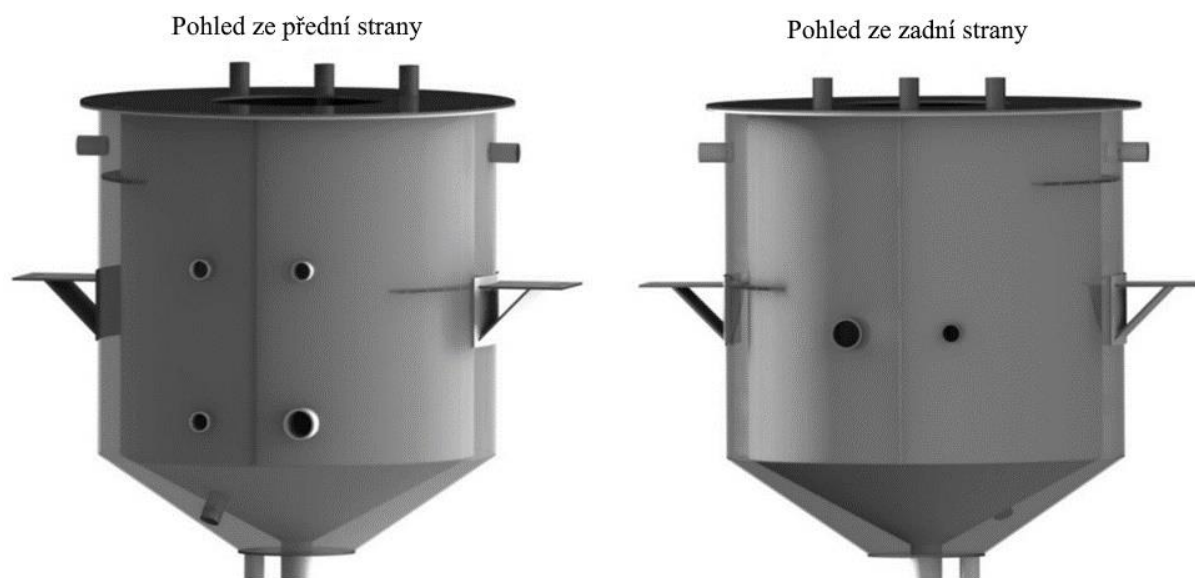
Pozitivní toky	Negativní toky	Neuvažované toky
Prodejní cena struvitu	Investice do zařízení	Náklady na výzkum a pilotní testování
Snížené náklady na provzdušňování pro odstranění dusíku	Investice do skladování chemikálií a dávkování chemikálií	Náklady na digesci, odvodnění a sušení
Snížené náklady na zdroj uhlíku pro odstraňování fosforu	Pracovní fond	Výhody spojené s nižším obsahem fosforu v sušených biologických pevných látkách
Snížené náklady na údržbu ucpaných trubek	Spotřeba chemikálií	
Nižší náklady na likvidaci kalu díky lepšímu odvodnění	Údržba	
Snížení použití polymeru v odvodňovacím procesu		

4 Návrh experimentálního zařízení

Experimentální zařízení bylo navrhováno na základě poznatků z reálných zařízení, vlivů ovlivňujících proces tvorby struvitu a dostupných možností. Návrh byl zaměřen, tak aby zařízení nebylo příliš finančně náročné, ale zároveň efektivně řešené. Při návrhu byly brány v potaz potřeby chlazení, míchání a zároveň umožnění měření požadovaných veličin, především hodnoty pH a také teploty. V případě potřeby lze zařízení poměrně jednoduše modifikovat a upravovat pro žádanou funkci. Výkres sestavy je přiložen v příloze 1. Funkce zařízení byla testována při experimentálním měření v kapitole 5.

4.1 Jednotlivé části zařízení a hlavní rozměry

Pro účel práce a jednoduššímu experimentálnímu měření bylo navrženo zařízení jako krystalizátor s míchanou nádrží. Na Obr. 4.1 lze vidět model tohoto experimentálního zařízení, vytvořený v programu SolidWorks. Zařízení se nejvíce podobá technologii NuReSys, která je představena v kapitole 3.4.3.



Obr. 4.1 Model experimentálního zařízení

Jednotlivé vytvořené díly v modelu byly zadány do výroby, kde bylo zařízení provedeno do podoby na Obr. 4.2. Zařízení se skládá ze 25 dílů, které byly ve výrobě laserově vyřezány z plechu, některé díly ohýbány do požadovaných poloměrů a všechny díly k sobě svařeny. Všechny díly mají stejnou tloušťku 3 mm. Vzhledem k jeho tvaru, je krystalizátor po celém obvodu velmi podobný. Liší se pouze umístěním jednotlivých návarků po nádobě.

Materiálem zařízení jsou dvě austenitické oceli 1.4301 a 1.4571. Díly vnitřní část zařízení potýkající se s fugátem jsou z oceli 1.4571. Ocel je stabilizována titanem a díky přidavku molybdenu je dobře odolná proti kyselinám. Materiál je využíván díky své vysoké odolnosti vůči korozi a dobré pevnosti za tepla. Zabraňuje vzniku rizika hluboké místní koroze a má vyšší mez kluzu a pevnosti. Z oceli 1.4301 jsou díly vnější části zařízení. Jedná se o materiál s vynikající odolností vůči korozi v přirozeném okolním prostředí, kterým je například voda, bez významných koncentrací chloridů

nebo kyselin. Jedná se o velmi rozšířenou korozivzdornou ocel, která má nízký obsah uhlíku, díky čemuž je dobře svařitelná [108].



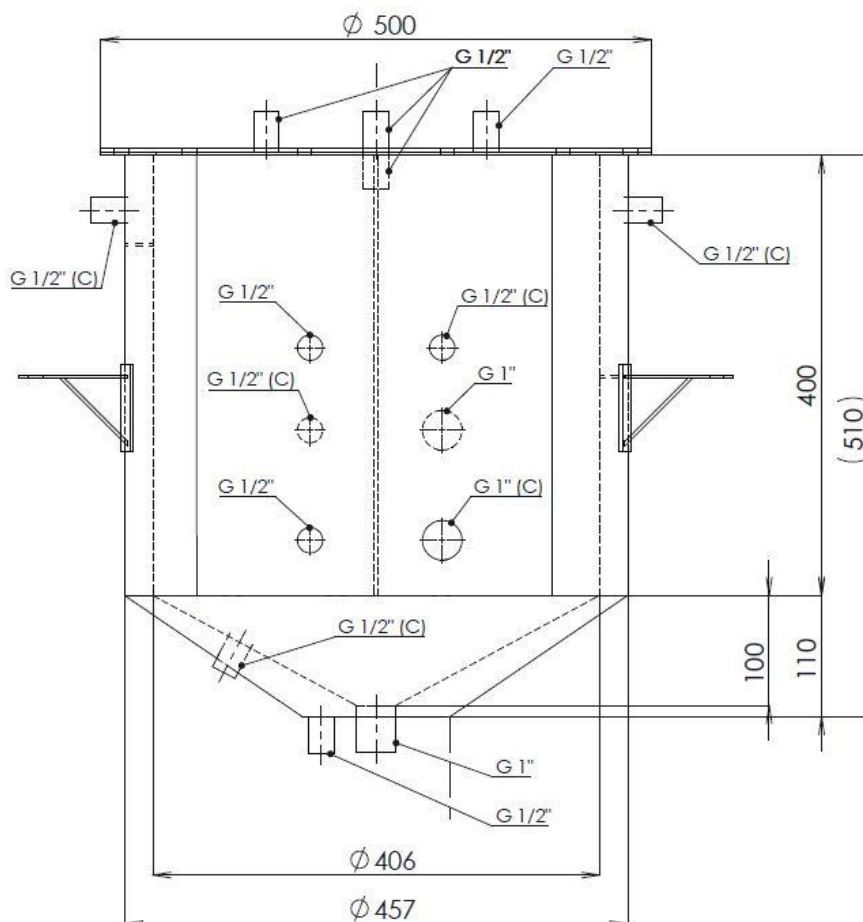
Obr. 4.2 Zkonstruované experimentální zařízení

Tvar nádoby může do určité míry ovlivňovat proudění kapaliny. Pro míchané nádoby se používají nejčastěji válcové stojaté nádoby. Proudění kapaliny může ovlivnit výška nádoby a tvar použitého dna [109]. Na základě těchto informací a pro jednoduché míchání, byla pro experimentální zařízení zvolena válcová nádoba s kuželovým dnem. Výška válcové části je 400 mm. Kuželová dna se využívají při procesech, kde dochází ke vzniku pevných částic, což je pro krystalizátor struvitu vhodný výběr řešení. Po dosažení určité velikosti se částice usazují v kuželové části a již dále se neúčastní dalšího procesu [109]. Výška kuželového dna je 100 mm.



Obr. 4.3 Detail kuželového dna

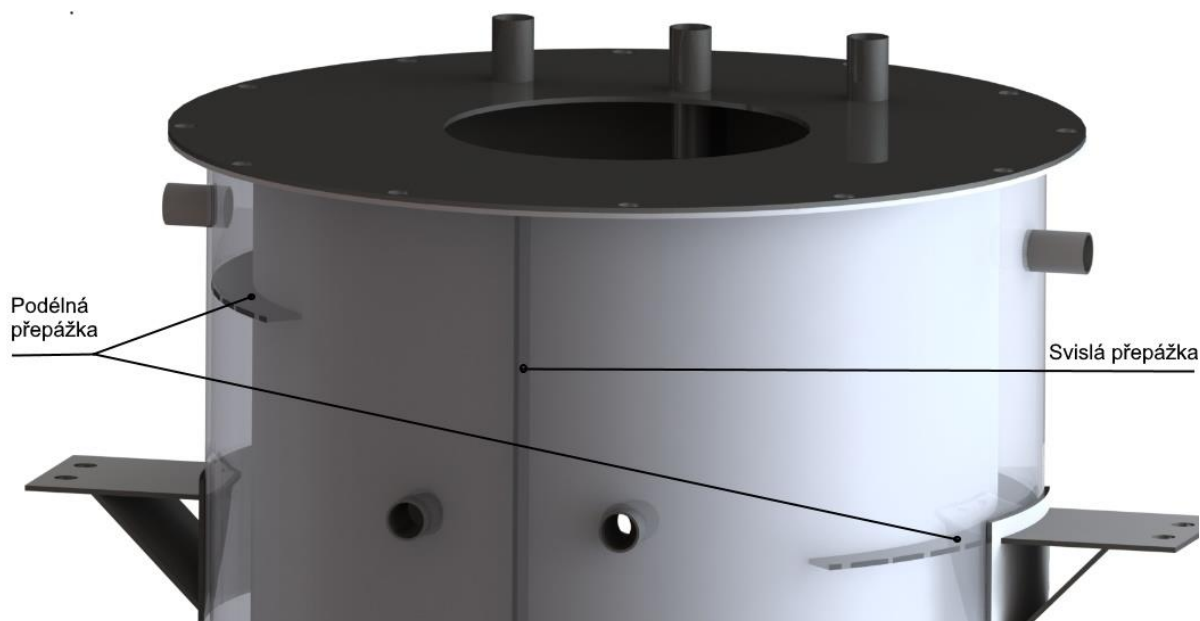
Obr. 4.4 pro jednoduchost znázorňuje důležité základní celkové rozměry. Je zde také vidět rozmístění návarků po celé nádobě. Návarky s označením C jsou clampové, ostatní jsou závitové fitinky (mufny).



Obr. 4.4 Hlavní rozměry zařízení

Pro umožnění chlazení nebo ohřívání je nádoba konstruována na způsob „nádoba v nádobě“, kde bude v jejích meziprostoru proudit voda, kterou bude fugát chlazen/ohříván podle potřeby. V meziprostoru jsou dvě svislé a dvě podélné přepážky, jejichž funkcí je rovnoměrný průtok vody celým meziprostorem, tak aby voda neproudila jen některými částmi. Přepážky jsou zobrazeny na Obr. 4.5, kde jsou viditelné obě podélné přepážky a pouze jedna svislá přepážka, druhá svislá přepážka se nachází na protější straně válcového meziprostoru. Svislé přepážky mají délku velikosti válcové části nádoby, tak aby nebyl kompletně zabráněn průtok vody.

Pro mechanické míchání se doporučuje, aby poměr výšky hladiny a průměru nádoby H/D byl v rozmezí 0,7 až 1,3 [109]. Výška celkové nádoby je 500 mm, průměr vnitřní nádoby je 406 mm a průměr vnější nádoby je 457 mm. Celkový prostor, ve kterém bude napuštěn fugát, je přibližně 57 l. V případě kompletního naplnění nádoby, což není pro experimenty předpokládáno, by byl doporučený poměr $H/D = 1,25$. Předpokládá se s obvyklým zaplněním nádoby v rozmezí 30–50 l, v tomto rozmezí by se poměr pohyboval v intervalu 0,75 až 1,1 tak aby byl doporučený poměr téměř vždy dodržen.



Obr. 4.5 Detail svislé a podélné přepážky zařízení

4.2 Míchadlo

Důležitou již zmiňovanou částí je míchadlo, jako které bylo použito míchadlo se šikmo skloněnými lopatkami s frekvenčním měničem poháněné elektromotorem. Míchadlo plní funkci dokonalého promíchání fugátu a činidel, a zároveň intenzifikaci, tedy urychlení krystalizace. Jedná se o míchadlo se čtyřmi lopatkami. První svazek lopatek se nachází na konci válcové části nádoby, druhý svazek je umístěn 200 mm nad druhým svazkem lopatek. Míchadlo patří mezi typické míchadlo s axiálním tokem kapaliny [109].



Obr. 4.6 Míchadlo se šikmo skloněnými lopatkami



a)



b)

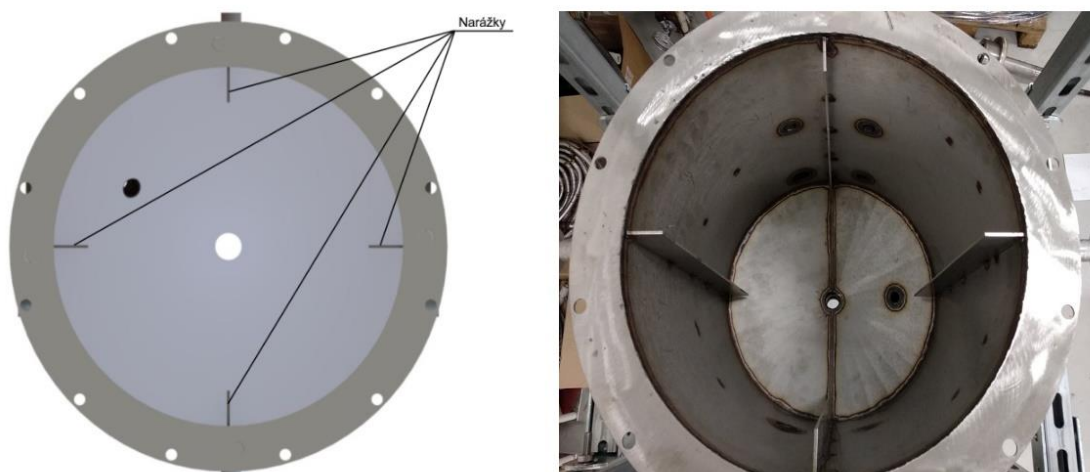
Obr. 4.7 Jednotlivé prvky míchadla – a) stejnosměrný motor, b) rozvodová skříň s frekvenčním měničem

Míchadlo je poháněno stejnosměrným elektromotorem značky Siemens o výkonu 0,55 kW a otáčkách 910 min^{-1} . Regulace otáček je umožněna frekvenčním měničem značky Hitachi, který je v rozvodové skříni připevněné ke konstrukci zařízení. Otáčky lze libovolně měnit v průběhu míchání v rozmezí 1–30 Hz.

Aby bylo zabráněno nežádoucímu vzniku tangenciálního proudění, byla vnitřní nádoba opatřena narážkami. Nárazky obvykle patří mezi nejvýznamnější vnitřní vestavby nádoby. Jejich funkce spočívá v zamezení prosté rotace kapaliny a v usměrnění toku kapaliny podle použitého typu míchadla. Jejich konstrukce napomáhá vzniku axiálního nebo radiálního proudění kapaliny v nádobě [109]. Dle [109] bylo voleno doporučené množství čtyř narážek a šířka narážky jako:

$$b = 0,1 \cdot D = 0,1 \cdot 0,4 = 0,04 \text{ m} \quad (6)$$

Narážky jsou umístěny pravidelně po obvodu vnitřní části válcové nádoby a jsou zobrazeny na Obr. 4.8. Stejně jako svislé přepážky zasahují pouze do celé výšky válcové části nádoby, jejich délka je tedy 400 mm.

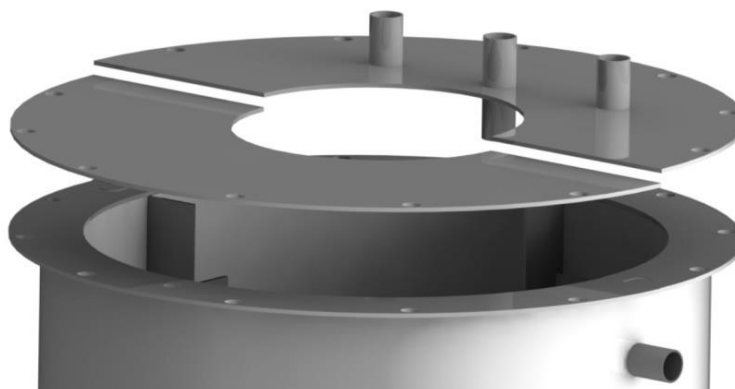


Obr. 4.8 Narážky

Vrchní část nádoby uzavírá víko tvořené ze dvou polovin. Uprostřed víka je otvor na prostup míchadla a na okrajích víka jsou k uchycení díry pro šrouby. Víko tedy není nutné při využívání používat. Šrouby může být víko připevněno k těsnění, které uzavírá meziprostor určený ke chlazení/ohřívání vodou, tak aby voda nepřetekla a bylo zajištěno neustálé chlazení/ohřívání. Těsnění je tvořeno ze 4 stejných částí, které jsou k sobě svařeny.



a)

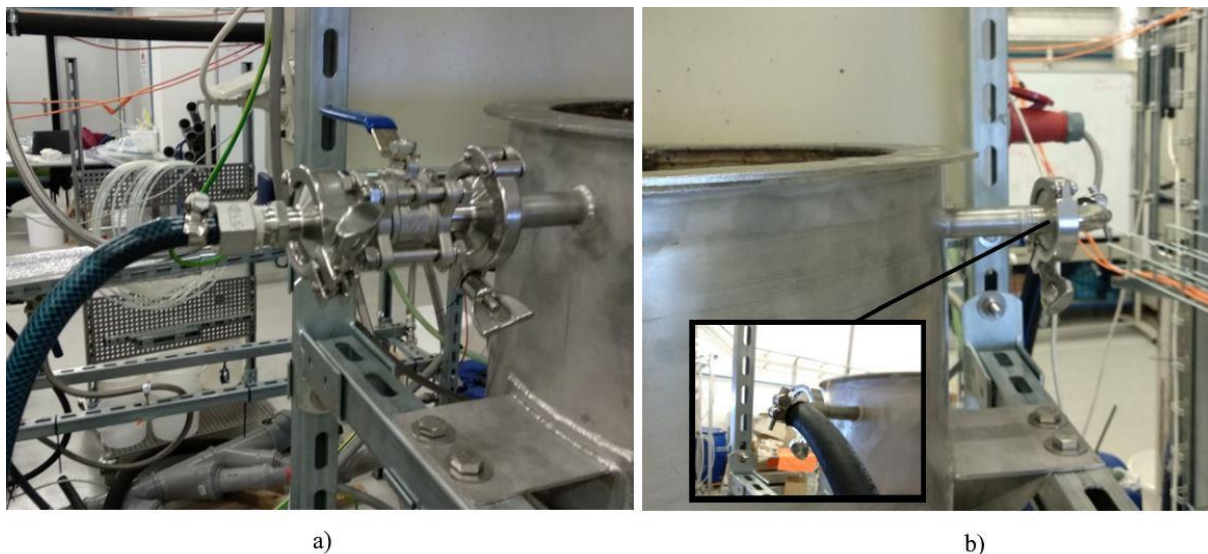


b)

Obr. 4.9 Detail těsnění a víka – a) těsnění, b) víko

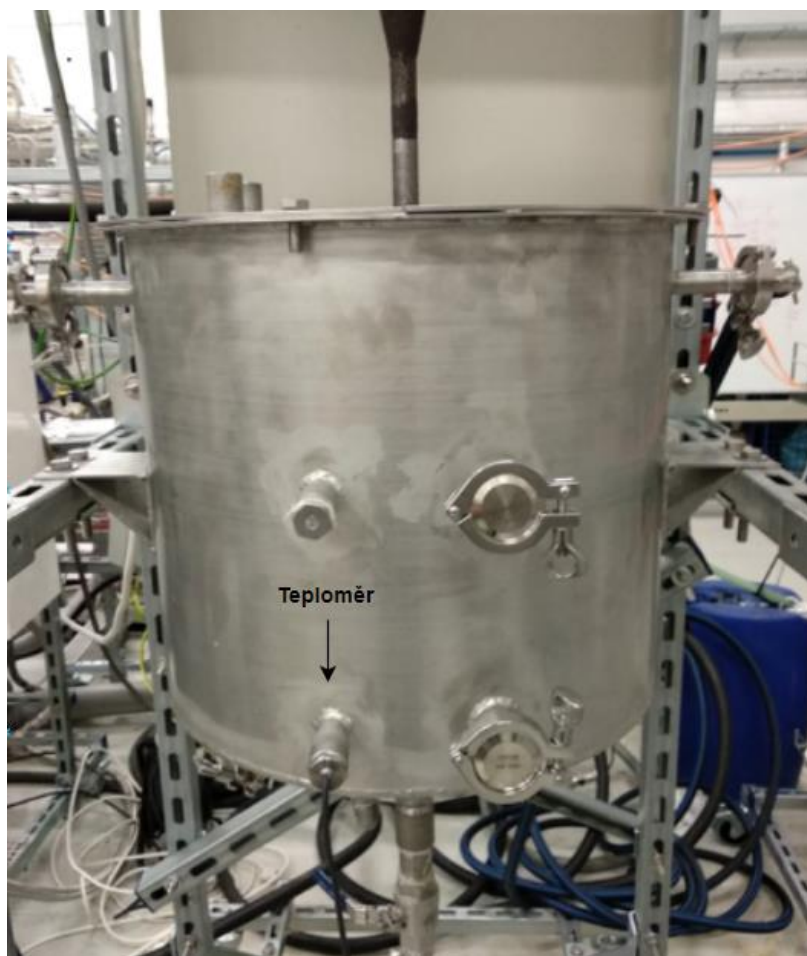
4.3 Připojená příslušenství

Po celém obvodu nádoby je několik návarků za účelem měření požadovaných veličin. Na nádobě se nachází 2 typy návarků, a to mufny a clampová hrdla, o velikostech závitů 1/2" nebo 1". Na víku se nachází 3 mufny a 1 clamp, které by v budoucnu mohly sloužit k dávkování potřebných činidel a fugátu. Po celém obvodu válcové části se nachází 8 návarků, z toho 5 clampů a 3 mufny. Dva clampy ve vrchní části nádoby slouží k vstupu a výstupu vody. Ke clampovému hrdlu sloužícímu pro přívod vody, je připevněn kulový ventil, na který je dále napojena hadice připojená ke zdroji vody. Na clampové hrdlo sloužící pro odvod vody, je napojena pouze hadice vedená do odtokového kanálu.



Obr. 4.10 Vstup a výstup vody – a) vstup, b) výstup

Zbývající návarky jsou rozprostřeny po obvodu válce a slouží k měření požadovaných veličin. V kuželovém dnu jsou 2 mufny a 1 clamp. Clamp je zde umístěn za účelem měření požadovaných veličin a mufny jsou umístěny ve spodní části kuželového dna, menší mufna o velikost 1/2" slouží k vypuštění vody ze spodu nádoby a mufna o velikost 1" slouží k vypuštění fugátu k filtraci. Při experimentech se neočekává plné využití všech návarků a nevyužité návarky budou při měření uzavřeny zátkami. Jsou k dispozici pro budoucí využití a pro případnou změnu místa měření. Pro provádění experimentu, je ve spodní části připojen odporový teploměr určený ke kontrole teploty. Umístění odporového teploměru ve spodní části nádoby lze vidět na Obr. 4.11. Sběr dat z měření odporovým teploměrem probíhal prostřednictvím měřicí karty Delphin Expert Key 200L. Hodnota pH bude kontrolována během měření ponornou pH sondou, jelikož sonda se závitem nebyla v okamžiku měření k dispozici. Na mufnu ve spodní části kuželového dna je umístěn kulový ventil, kterým je regulována filtrace. Na tento kulový ventil je připevněn stahovací tkalounek a stahovací páskou filtrační sáček firmy České filtry. Sáčkové filtry slouží k filtraci struvitových krystalů. Filtr o rozměrech 100x150 mm, je z polyamidu a lze po promytí opakovaně používat. Filtrační sáčky se vyrábějí o různých velikostech, provedení uchycení, pórovitostí a účinností retence, takže je lze jednoduše přizpůsobovat podle potřebných parametrů. Pro experiment byly vzhledem k očekávané velikosti krystalů vybrány filtry o pórovitosti 7, 10 a 25 μm . Připevnění filtrační sáček lze vidět na Obr. 4.12.



Obr. 4.11 Připojený odporový teploměr



Obr. 4.12 Sáčkový filtr od firmy České filtry

Pod filtračním sáčkem je ponecháno dostatečné místo, pro uložení nádoby potřebné k zachycení filtrované kapaliny.

4.4 Finální podoba zařízení

Pro uchycení nádoby bylo využito montážních nosníků U profilu o rozměrech 40x38 mm a dalších montážních příslušenství a spojovacích materiálů, tak aby bylo možné s konstrukcí jednoduše manipulovat a byly uchyceny všechny důležité prvky, kterým je například míchadlo. K jednoduchému uchycení na montážní nosníky jsou na stranách krystalizátoru 2 úchyty s dírami pro šrouby. Úchyty jsou podepírány podpěrnými deskami. Sestavená konstrukce z montážních nosníků je pojízdná a je s ní tedy jednoduchá manipulovatelnost. Krystalizátor je uchycen ve výšce přibližně metr od země, tak aby pod ním mohla být umístěna nádoba zachycující výstup kapaliny. Celková konstrukce z montážních nosníků je vysoká 2 metry. Na konstrukci je připevněna rozvodová skříň potřebná k ovládání míchadla. Konstrukce je poměrně velká, aby bylo zabráněno nežádoucímu viklání nebo případnému převrácení při vyšších otáčkách míchadla. Celá konstrukce je zobrazena na Obr. 4.13. Krystalizátor se nachází v laboratoři NETME Centre, v Brně, kde bude sloužit k účelům testování technologie srážení struvitu a případně k dalším požadovaným účelům.



Obr. 4.13 Konstrukce celého zařízení

5 Experimentální měření

Na základě provedené rešerše na proces srážení struvitu bylo provedeno experimentální měření na vyrobeném zařízení, představeném v předchozí kapitole. Pro vykonaný experiment byly nastaveny vhodné provozní podmínky dle načerpaných informací z rešerše. Cílem experimentu je ověření funkčnosti zařízení, nastavení vhodných podmínek za účelem vzniku sraženiny a její analýza.

5.1 Vybraná činidla

Při výběru srážecích činidel bylo nahlíženo na výsledky srážení v ostatních studiích a také byl brán ohled na jejich cenovou dostupnost. Jako nejvhodnější činidla zdroje hořečnatých iontů Mg^{2+} se jeví činidla $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a MgO . Činidlo $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ z důvodu jeho účinnosti a relativně přijatelné cenové relaci. Činidlo MgO nemá tak dobrou účinnost, každopádně ze všech ostatních činidel je ekonomicky nejvýhodnější, a to z důvodu, že je dávkováno do fugátu v menším množství. Problémem je jeho potřebné rozpuštění pomocí kyseliny, které by do procesu přinášelo další chemikálie a další finanční obnos. Z toho důvodu bude při budoucích experimentech použito pouze v případě, kdy bude testováno také přidání činidla pro zdroje fosforu. Bylo by tedy použito v kombinaci s činidlem H_3PO_4 , které řeší problém rozpustnosti MgO . Cena činidla $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ na trhu se pohybuje okolo 286 Kč za 1 kg, cena MgO je 231 Kč za 250 g. Cena 85 % H_3PO_4 je 199 Kč za 1 l. K úpravě hodnoty pH bylo vybráno $NaOH$ kvůli jeho vysokým alkalickým hodnotám a výhodné ceně. Použité činidlo $NaOH$ je ve formě perliček a jeho cena je 115 Kč za 1 kg. Množství přidaného činidla závisí na zvoleném molárním poměru. Pro uskutečnění experimentu je tedy potřebný prvkový rozbor pro určení vhodného přidání chemikálií. Tabulka 5.1 představuje krátké shrnutí cen na trhu, které také sloužilo při výběru vhodných činidel.

Tabulka 5.1 Cena činidel používaných při srážení struvitu

Činidlo	Cena za 1 kg [Kč]	Molární hmotnost [g/mol]	Zdroj
Zdroj hořčíku			
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	286	203,31	[110]
MgO	924	40,30	[111]
$Mg(OH)_2$	1 131	58,32	[112]
Zdroj fosforu			
H_3PO_4	199	97,99	[113]
$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$	320	358,14	[114]
Úprava pH			
$NaOH$	115	33,99	[115]
KOH	209	56,11	[116]

5.2 Stanovení podmínek pro experiment

V kapitole 3.2 byly důkladně rozebrány optimální podmínky k provedení co nejefektivnějšího získávání fosforu srážením struvitu. Na základě těchto výzkumů a studií byly stanoveny vhodné podmínky k testování experimentu na vyrobeném zařízení. Podmínky z velké části závisí na vstupním složení vstupního fugátu. Fugát byl poskytnut z BPS Dříteče. Rozbor vstupního fugátu byl také proveden na dané BPS,

poskytující potřebné informace ohledně jeho vlastností a koncentrace jednotlivých složek.

Tabulka 5.2 Vstupní vlastnosti a koncentrace jednotlivých složek fugátu BPS Dříteč

Sušina (%)	6,5
pH (–)	8,19
Mg (g/l)	0,24
N (g/l)	6,21
P (g/l)	0,49
Ca (g/l)	1,11
K (g/l)	5,65
Na (g/l)	0,29
Rozpuštěné látky (g/l)	25,4
Nerозpuštěné látky (g/l)	31

Z uvedeného složení lze vidět výrazný rozdíl v obsahu koncentrace dusíku oproti ostatním důležitým látkám. Tato vysoká koncentrace komplikuje nastavení molárních poměrů a může tak snižovat účinnost srážení. Zároveň je v tomto fugátu nepříznivý vysoký obsah vápníku oproti hořčíku v tomto fugátu. Tato koncentrace bude muset být vykompenzována, aby nevznikal fosforečnan vápenatý namísto struvitu. Koncentrace hořčíku a fosforu jsou ve vstupním fugátu poměrně nízké. Pozitivem je hodnota pH, která je na počátku téměř 8. Díky tomu není potřeba příliš vysoké navýšení NaOH a dojde k mírnému ušetření financí. Ve fugátu je také příliš velké množství draslíku, kvůli kterému může být upřednostňován vznik jiných sloučenin než vznik struvitu. Před zvolením vhodných molárních poměrů byly uvažovány dva způsoby provádění experimentu. První způsob úvahy byl přidání pouze činidla dodávající ionty hořčíku, tak jak je to prováděno v klasických procesech zaměřujících se na znovuzískávání fosforu ve formě struvitu. Druhý uvažovaný způsob byl přidání jak zdroje hořčíku, tak i fosforu. Tento způsob je méně vhodný z důvodu přidávání více chemikálií, ale zároveň z dlouhodobého hlediska může být méně ekonomicky výhodný, ale pro nastavení optimálních poměrů je jednodušší

Tabulka 5.3 Molární poměry ve vzorku fugátu

Molární poměr	Poměr ve fugátu	Optimální poměr
Mg:P	0,62:1	1,3–1,6:1
Mg:Ca	0,35:1	2,25:1
N:P	27,95:1	3:1

Z tabulky je zřejmé, že molární poměry, vypočítané podle molárních hmotností jednotlivých sloučenin, nejsou ve fugátu před přidáním chemikálií pro experiment velmi příznivé. Pro přesné dodržení všech poměrů by musely být do fugátu přidány jak zdroje hořčíku, tak zdroje fosforu. Z důvodu zachování principu, jakým technologie na znovuzískávání fosforu fungují, byl vybrán způsob, ve kterém bývá přidáván pouze hořčík a tedy zaměření se především na poměry Mg:Ca a Mg:P. Poměr N:P negativně ovlivňuje účinnost srážení a ovlivňuje množství zastoupení struvitu ve sraženině. I přes tyto znalosti byl tento poměr zanedbán, především na základě podobných podmínek ve studii [74]. Při budoucích experimentech by bylo rozhodně vhodné otestování, zda přidáním zdroje fosforu může být získáno množství fosforu ve struvitu, které by

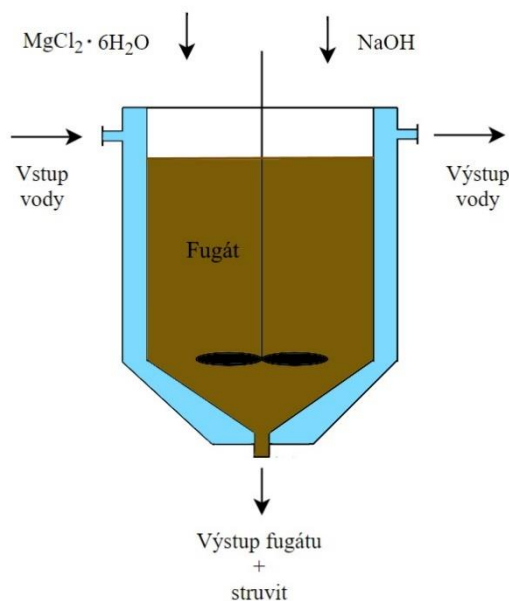
kompenzovalo množství přidané ve formě činidla. Množství hořčíku bylo ovlivněno srážecím činidlem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Do fugátu bylo vypočteno přidání 406 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tohoto činidla, tak aby byly upraveny molární poměry na předem zvolené hodnoty. Aby bylo zabráněno vzniku fosforečnanů vápenatých a upřednostněn vznik struvitu, bylo cílem dosažení optimálního poměru Mg:Ca. Kvůli vysoké koncentraci vápníku v počátečním složení fugátu, byl naopak poměr Mg:P předávkován. Na základě výsledků některých studií, např. [74], [97], [86] nebo [117], kde byly testovány vyšší poměry Mg:P jako 3:1 nebo 4:1, nebyla negativně ovlivněna účinnost srážení nebo výtěžnost sraženiny, ale pouze v některých případech docházelo ke vzniku více ostatních hořečnatých iontů. Proto bylo uvažováno, že by nastavený poměr Mg:P = 3,96:1 neměl být problematický. Teplota byla kontrolována odporovým teploměrem a od začátku procesu držena v rozmezí 14–15 °C.

Tabulka 5.4 Nastavené parametry pro experiment

Molární poměr Mg:P	3,96:1
Molární poměr Mg:Ca	2,25:1
Molární poměr N:P	27:1
pH	8,81
Teplota	15 °C
Rychlost míchání na začátku	240 ot/min
Rychlost míchání po 15 minutách	120 ot/min
Doba experimentu	24 hod

5.3 Průběh experimentu

Proces naplánovaného experimentu je jednoduše shrnut na Obr. 5.1. Do nádoby krystalizátoru bylo před zahájením experimentu načerpáno 38 litrů fugátu z BPS Dříteč o uvedeném složení (Tabulka 5.2). Do meziprostoru nádoby byla napuštěna voda, jejíž teplota byla regulována kulovým ventilem, který určuje množství vody v meziprostoru určenému k ochlazování fugátu. Teplota byla udržována na hodnotě okolo 15 °C. Před zahájením experimentu byla změřena hodnota pH = 8,19 ponornou sondou.



Obr. 5.1 Jednoduché schéma procesu srážení struvitu na vytvořeném zařízení

Chemická reakce byla započata přidáním 406 g činidla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Po přidání činidla bylo zapnuto míchadlo na rychlost otáčení 240 ot/min. Po 15 minutách míchání byla znovu změřena hodnota pH. Hodnota pH se po přidání činidla hořčíku mírně snížila z 8,19 na 7,99. Při stejné rychlosti míchání bylo přidáváno činidlo NaOH, za účelem navýšení hodnoty pH až do dosažení hodnoty 8,81. Po 15 minutách byla rychlost otáčení snížena na 120 ot/min. Při této rychlosti míchání byl proces ponechán po následující 4 hodiny. V průběhu byla pouze kontrolována hodnota pH a regulována teplota.



Obr. 5.2 Míchaná nádoba s fugátem

Doba reakce se dle různých studií liší, proto byla doba experimentu původně stanovena na 4 hodiny. Po 4 hodinách byla započata filtrace. Vzhledem k velkému objemu fugátu a obsahu sušiny se dalo očekávat rychlé zanášení filtrů, a proto byl kladen důraz na jednoduchost výměny sáčků a možnost promývání a opětovného použití. Avšak při zahájení filtrace se vybraný způsob neosvědčil jako reálně proveditelný. Pevné částice ve fugátu byly příliš velké, a to značně ovlivnilo rychlost filtrace, která byla velmi pomalá a téměř ihned po začátku filtrace se ucpávaly póry sáčkových filtrů. I přes to byly odebrány vzorky výtěžku po 4 hodinách. Sraženina v roztoku nebyla rozeznatelná a ve vzorku byly viditelné pouze pevné částice fugátu. Průběh experimentu byl kvůli problémům s filtrací prodloužen na 24 hodin. Doba zdržení v reaktoru napomáhá velikosti krystalů, které by se měly s delší dobou zdržení zvětšovat. Následujících 17 hodin byl obsah reaktoru ponechán bez promíchávání

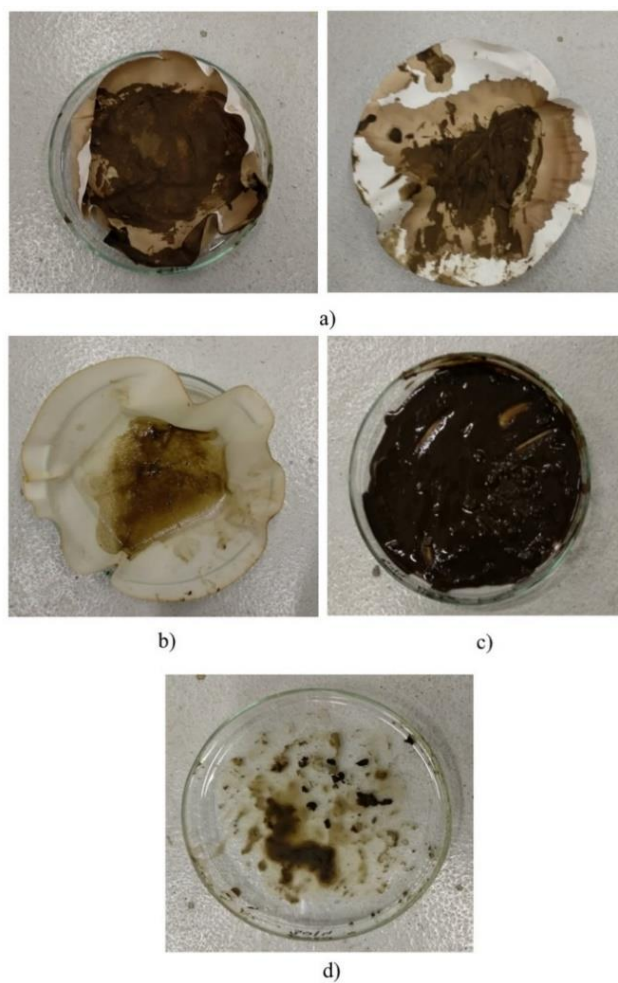
a míchadlo bylo znovu zapnuto na poslední 3 hodiny experimentu na otáčky 240 min/ot. Díky míchání se mohly zárodky krystalů na sebe seskupit a vzniknout větší krystaly. Pro další filtraci by bylo nutno uvažovat o vhodnějším způsobu separace sraženiny od fugátu.



Obr. 5.3 Ucpáný sáčkový filtr

Aby bylo možné získat sraženinu k analýze, byly odebrány vzorky více způsoby. Nejdříve byl z nádoby odpuštěn malý objem fugátu, který byl následně ředěn vodou a filtrován přes dané filtrační sáčky. Zároveň byl odebrán jeden vzorek stejným původně zamýšleným způsobem jak po 4 hodinách experimentu. Na petriho misky byly odebrány další filtráty, ve kterých znovu nebyla na první pohled identifikována sraženina. Následně byl čerpadlem odčerpán téměř všechn fugát z nádoby, která byla proplachována za cílem získání krystalů, které se mohly usadit na dně nebo po stěnách nádoby. Filtrace proplachováním již vzhledem k minimu pevných usazených částic fugátu probíhala rychleji. Sraženina nebyla viditelná ani po získání filtrátu proplachováním. Celkově tedy bylo odebráno pro analýzu 5 vzorků. První dva vzorky odebrány po prvních 4 hodinách experimentu bez jakékoliv úpravy, jeden vzorek po 24 hodinách bez jakékoliv úpravy, jeden vzorek po 24 hodinách experimentu ředěný destilovanou vodou a jeden vzorek získaný po 24 hodinách proplachováním nádoby. První dva vzorky byly odebrány na filtrační papír a došlo tím k rychlému usušení vzorku.

Při experimentu nebylo možné snížit otáčky na hodnotu nižší než $2 \text{ Hz} = 120 \text{ ot/min}$, z důvodu přetěžování míchadla. K přetížení docházelo pravděpodobně z důvodu příliš vysoké viskozity kapaliny, při které míchadlo za nízkých otáček nezvládalo míchání. Nastavované rychlosti 120 a 240 ot/min jsou běžně využívané rychlosti při srážení struvitu a neměly by negativně ovlivňovat proces, ale původně bylo uvažováno o rychlosti míchání po promíchání chemikálií 75 ot/min.



Obr. 5.4 Odebrané vzorky – a) filtrace po 4 hodinách, b) filtrace po 24 hodinách – ředěno vodou, c) filtrace po 24 hodinách – bez úpravy, d) filtrace po 24 hodinách – proplachováním

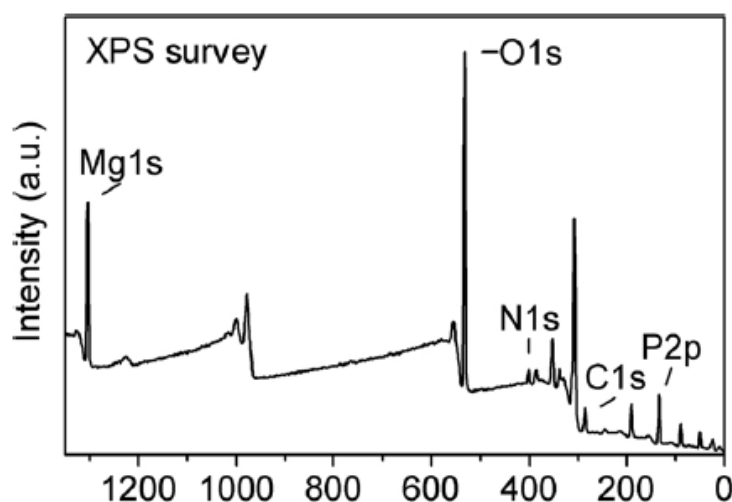


Obr. 5.5 Filtrace proplachováním nádoby

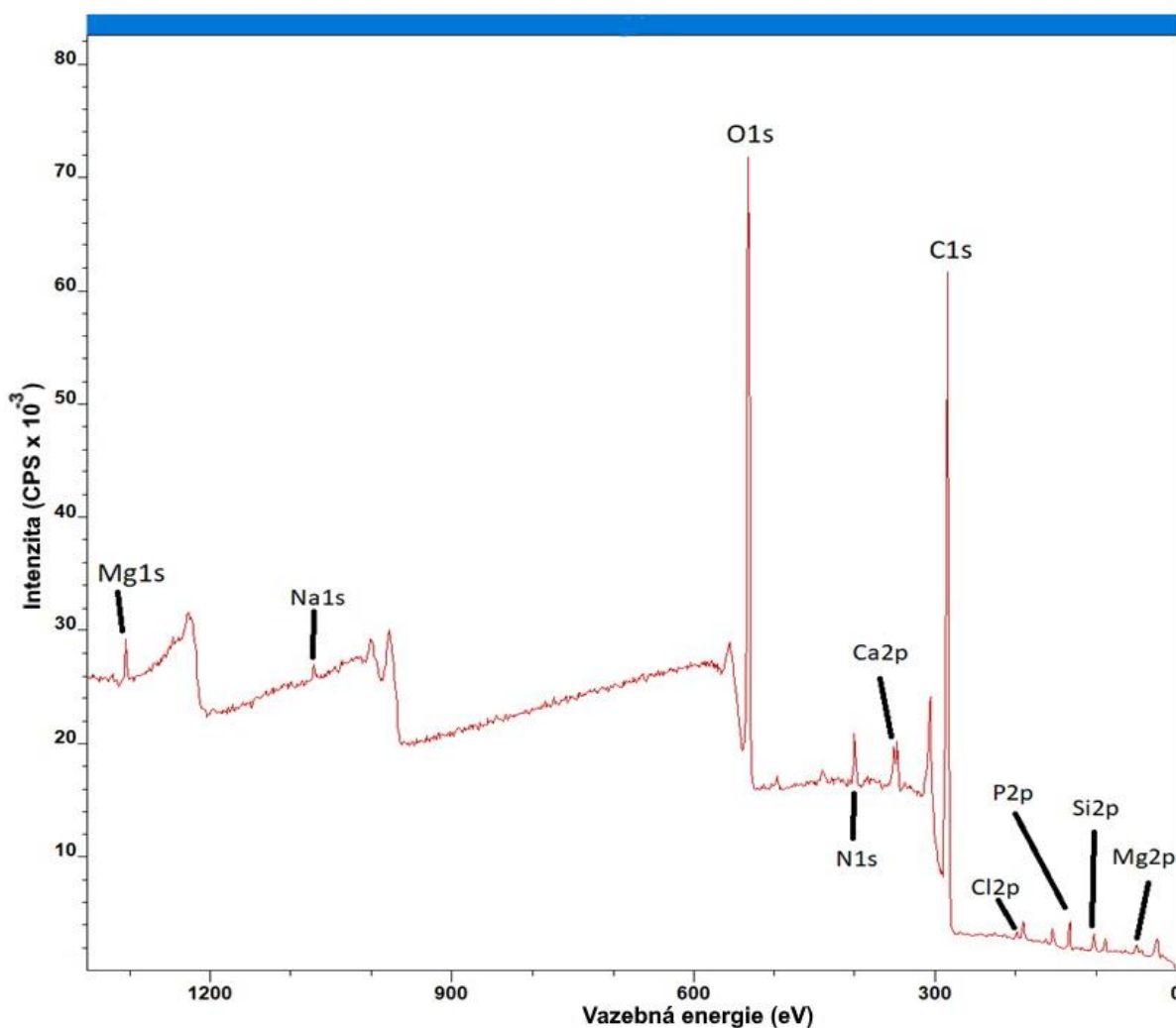
5.4 Analýza produktu

Odebrané vzorky byly sušeny při pokojové teplotě několik dní. Získané vzorky filtrátu byly analyzovány rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) ve Středoevropském technologickém institutu – CEITEC v Brně. Metoda XPS, založená na fotoelektrickém efektu, slouží k stanovení zastoupení chemických prvků a vlastností povrchu daného materiálu [118]. Bez analýzy nebylo možné identifikovat, zda došlo k úspěšnému procesu srážení. Ze získaných výsledků analýzou byla potvrzena přítomnost struvitu. Z měření XPS bylo zjištěno globální chemické složení a fit charakteristických píků pro různé typy vazeb P – O. Analýzou bylo stanoveno, že přes 80 % hm. vzorku tvořilo struvit.

Kvůli malému množství odebraných vzorků, způsobené zhoršenou filtrací, byly nakonec získané vzorky, před posláním na analýzu, smíchány dohromady. Pro vzorky je tedy uveden pouze jeden report z měření. Analýzou bylo stanoveno, že přes 80 % hm. vzorku tvořilo struvit. Z relativní atomové koncentrace kalkulované ze spekter s vysokým rozlišením bylo stanoveno, že ve zkoumaném struvitu bylo 1,3 % hm. fosforu. Nutno dodat, že výsledky jsou stanoveny z XPS analýzy prováděné na povrchu vzorku do hloubky 10 nm. Obr. 5.6 zobrazuje XPS spektra struvitových krystalů syntetizovaných ve vodném roztoku z literatury [119]. Obr. 5.7 zobrazuje analyzovaný vzorek získaný při měření na krystalizátoru podle kterého byly stanoveny výsledky metodou XPS. Na XPS spektrech struvitových krystalů existují hlavní charakteristické píky související s C1s, Mg1s, O1s, N1s a P2p. Je zřejmé, že vrchol C1s ve spektru průzkumu XPS souvisí s vrcholem kontaminujícího uhlíku. Analyzovaný vzorek obsahuje vysoké množství uhlíku ve srovnání s vzorkem z literatury. Vysoká detekovaná koncentrace C indikuje, že bylo na povrchu analyzovaného vzorku mnoho organických látek, což je domněváno, že mohlo být způsobené méně úspěšnou filtrací a může se jednat o organické části z fugátu, které zůstaly ve filtrátu. Intenzita signálu (píky) je úměrná množství atomů v analyzovaném objemu [118].



Obr. 5.6 Povrchové vlastnosti struvitových krystalů syntetizovaných ve vodném roztoku [119]



Obr. 5.7 Povrchové vlastnosti struvitových krystalů získány experimentem, analyzovány metodou XPS

5.5 Diskuze experimentu

Provedeným experimentem byla potvrzena funkčnost zařízení pro metodu srážení struvitu. Nedostatkem experimentu byl především proces filtrace přes zvolené filtrační sáčky. I přes tento problém bylo dosaženo produktu ve formě požadovaného vzniklého struvitu. Tyto nedostatky by bylo vhodné vylepšit při dalším testování srážení struvitu pro získání více užitečných výsledků. Každopádně výsledek, který činí zisk 80 % hm. struvitu z analyzovaného vzorku, se jeví jako velmi úspěšný a výhled pro další testování je optimistický. Úprava procesu k dosažení lepších výsledků měření by mohla být poměrně jednoduchá a mohly by tak být získány přínosné informace ohledně provozu procesu pro další experimenty.

Před uskutečněním dalšího testování srážení struvitu, by se tedy měly doladit některé nedostatky. K lepší kontrole a řízení procesu by se měly využívat zatím zátkané návarky. Především by měla být doplněna minimálně jedna pH sonda se závitem, která by kontrolovala optimální hodnotu pH během celého průběhu procesu. Pro lepší kontrolu teploty a pH by mohlo být doplněno celkově více těchto měřidel po celém obvodu nádoby, jelikož při provádění experimentu byl využit pouze jeden ze sedmi

možných návrků navržených pro měření. Nejvýznamnější částí, která je potřeba vylepšit je již uvedená filtrace. Vzhledem k příliš mnoho pevných částic fugátu, byla navržená filtrace neúspěšná, proto je nutno vyhodnotit vhodnější řešení. Úprava filtrace může být vyřešena dvěma způsoby.

První způsob, při kterém by se ponechala filtrace v původním návrhu, by musel fugát před vstupem do krystalizátoru projít nějakou předúpravou, která by značně snížila množství pevných částic a tím zabránila neustálému ucpávání filtračních sáčků. Při experimentu byly využívány sáčky o velikostech 100x150 mm. Vzhledem k velkému objemu fugátu v nádobě, byla s filtry o takovéto velikosti filtrace velmi pomalá a pro další testování by mělo být využito sáčků o větších velikostech. Pro dané řešení by mohly být otestovány sáčky například o velikosti 100x400 mm a více, které by mohly značně urychlit celý proces filtrace. Jednoduchou předúpravou fugátu může být jeho ředění. Fugát by mohl být ředěn destilovanou vodou. Ředění pro filtraci bylo v malém měřítku otestováno při odebrání vzorku po 24 hodinách, ale pravděpodobně by nebylo vhodnou formou předúpravy, z důvodu potřeby příliš vysokého poměru ředění fugátu. Dalším způsobem ředění je možnost přidání koagulačních činidel, jako jsou např. FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nebo koagulant typu polyaluminium chlorid (PAC). Tyto koagulanty by mohly vést k odstranění koloidních a makromolekulárních organických látek a jejich testování proběhlo například v práci [61]. Využití tohoto způsobu může vést ke změně chemického složení produktů a tím k jejich znehodnocení. Zároveň může způsobovat vysoké koncentrace chloridů, které jsou ve fugátu nežádoucí. Problém odstranění pevných částic fugátu může být řešena i hydrocyklonem, ve kterém jsou separovány částice těžší než voda a je získána zahuštěná suspenze. Dalším možným způsobem, při kterém by mohlo dojít k eliminaci pevných částic, je filtrace původního fugátu membránovými technologiemi.

Druhým způsobem může být úprava zavedeného filtračního aparátu nebo změnění typu filtrace. Pro větší separaci pevných částic fugátu a sraženiny by mohla být prováděna vícestupňová filtrace. Po výstupu z krystalizátoru by se fugát filtroval přes filtr o značně vyšší pórovitosti, například několik milimetrů, a až následně by byl filtr o velmi nízké pórovitosti, která odpovídá velikosti očekávaných krystalů struvitu nejčastěji 10–100 μm . Při zavedení vícestupňové filtrace hrozí stejné riziko jako při původní filtraci, že by počáteční filtr sloužící k zachytu pevných částic fugátu, nebyl dostatečně účinný a docházelo by k ucpávání filtrů o nižší pórovitosti. Častým způsobem filtrace sraženiny je filtrace za sníženého tlaku. Uvažovaný způsob filtrace by při provedeném experimentu v této práci, vzhledem k příliš vysoké viskozitě fugátu, nebyl bez předúpravy fugátu možný, každopádně by mohl být při budoucím testování vyzkoušen. Dalším prováděným typem filtrace sraženiny bývá odstředění pomocí centrifugy.

Dalšími vhodnými předúpravami, které již nepomáhají k odstranění pevných částic, jsou procesy, které vedou ke snižování dusíku původního fugátu, které můžou značně zjednodušit dávkování srážecích činidel a taktéž pomoci k jednoduššímu nastavení vhodných molárních poměrů a ušetření financí za dávkované srážecí činidla. Poměr N:P byl při experimentu příliš vysoký a mohl ovlivnit účinnost srážení struvitu, kvůli tomu by jeho snížení mohlo být vhodné.

Při experimentu bylo dávkováno pouze činidlo dodávající zdroj hořčíku. Druhou možností, která byla uvažována, je přidávání činidla zdroje hořčíku i fosforu. Tento

způsob by bylo vhodné otestovat, aby bylo zjištěno, zda má tento způsob smysl a je možné získat větší množství fosforu, než by bylo přidáno činidla. Způsob provádění experimentu s přidáváním pouze činidla hořčíku, byl vybrán na základě dostupných studií a reálných provozů, které tímto způsobem fungují a považují ho za efektivnější a ekonomicky přívětivější.

Vzhledem k velikosti navrženého zařízení, které by mělo více představovat reálné provozy, je pro opakovaná experimentální měření potřeba zajistit podstatně velké množství fugátu z bioplynové stanice. Zároveň je každou dodávku nutno podrobit analýze, která určí složení fugátu, konkrétněji především koncentrace iontů Mg^{2+} , PO_4^{3-} , NH_4^+ , Ca^{2+} a případně i dalších kompetitivních iontů jako jsou Cl^- , K^+ nebo Na^+ , jelikož jsou přidávány činidla NaOH a MgCl_2 . V průběhu i na konci procesu by bylo vhodné odebrat po určitých časových úsecích vzorky fugátu, které by byly zanalyzovány stejným způsobem jako počáteční fugát, ve kterých by mohl být sledován úbytek jednotlivých složek iontů a tím být stanovena účinnost srážení. Stejně tak by na v průběhu a na konci procesu odebírány filtrační vzorky sraženiny, kde by mohla být sledována výtěžnost, prvkové složení a velikost krystalů v jednotlivých časových úsecích. Uskutečnění celkového procesu, se pro laboratorní měření jeví jak časově náročné, tak i finančně náročné, vzhledem k potřebám zajištění a dovozu fugátu, potřeby chemikálií a provedení několika analýz produktů.

6 Závěr

Globální zásoby fosforu postupně klesají a jsou omezené. Kvůli tomu dochází k stále většímu nárustu zájmu o způsoby zabývající se obnovou fosforu a díky tomu k neustálému rozvoji těchto technologií. Jednou z technologií získávání fosforu z odpadních vod je metoda srážení struvitu. Struvit je možné využít jako kvalitní hnojivo.

Na základě vytvořené rešerše bylo navrženo experimentální zařízení pro srážení struvitu. Experimentální zařízení bylo zkonstruováno jako chlazený míchaný krystalizátor. Pro ověření jeho funkčnosti bylo zpracováno 38 litrů fugátu. Zkušební provoz byl proveden dle doporučení z literatury. Analýza vzorku byla provedena metodou XPS. Ve zkoumaném vzorku byla zjištěna přítomnost 80 % hm. struvitu. Dále byla zjištěna koncentrace 1,3 % hm. fosforu získaného ve vzorku. Na základě toho lze považovat funkčnost krystalizátoru za ověřenou. Výsledkem je tedy konstrukce zařízení, které se svou velikostí podobá více reálným provozům a může dále sloužit k dalšímu testování metody srážení struvitu. Možnost použití fugátu pro obnovu fosforu metodou srážení struvitu byla také potvrzena. Během zkušebního provozu však bylo identifikováno několik slabých míst, které je potřeba do budoucna odstranit. Jedná se především o prováděnou filtraci, při které docházelo kvůli pevným částicím fugátu k ucpávání filtračních sáčků. Jako řešení byla navržena předúprava fugátu, která by pevné částice fugátu eliminovala. Vhodným řešením by mohla být předúprava hydrocyklonem. Jinou možnou úpravou by mohla být změna typu filtrace. Pro lepší kontrolu procesu by bylo také vhodné zapojení více měřidel.

Metoda srážení struvitu se vzhledem k využívání odpadních toků jeví jako proces s velkým potenciálem. Tento proces nejen recykluje fosfor, ale zároveň redukuje závislost na omezených neobnovitelných fosfátových rezervách, ale také snižuje množství fosforu, které by se jinak uvolňovalo do vodních ekosystémů. Fugát by mohl být pro tento proces vhodný kvůli jeho vysokým koncentracím dusíku a fosforu. Aktuálním problémem celé technologie jsou její ekonomické náklady a cena struvitu jako hnojiva, která je aktuálně vyšší než ostatní fosforečná hnojiva.

Seznam použitých zdrojů

- [1] KOSOUR, Dušan. *Fosfor - aktuální otázky a řešení* [online]. 1. vyd. Brno: Povodí Moravy, 2019 [cit. 2020-12-10]. ISBN 978-80-907141-1-3. Dostupné z: <http://www.pmo.cz/download/sbornik-fosfor-2019-pro-web.pdf>
- [2] SMIT, A.L., P.S. BINDRABAN, J .J. SHROEDER, J .G. CONIJIN a Van Der Meer H.G. Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments. *Wageningen, Plant Research International BV* [online]. 2009, **282** [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/285661767_Phosphorus_in_Agriculture_Global_Resources_Trends_and_Developments
- [3] VAN KAUWENBERGH, S.J. World Phosphate Rock Reserves and Resources [online]. 2010 [cit. 2020-12-11] ISSN 1931-7603. Dostupné z: https://pdf.usaid.gov/pdf_docs/PNADW835.pdf
- [4] MAGRÍ, Albert, Mar CARRERAS-SEMPERE, Carmen BIEL a Jesús COLPRIM. *Recovery of phosphorus from waste water profiting from biological nitrogen treatment: Upstream, concomitant or downstream precipitation alternatives* [online]. 2020 [cit. 2020-12-11]. ISSN 20734395. Dostupné z: [doi:10.3390/agronomy10071039](https://doi.org/10.3390/agronomy10071039)
- [5] SARTORIUS, Christan, Jana VON HORN a Felix TETTENBORN. Phosphorus Recovery from Wastewater-Expert Survey on Present Use and Future Potential. *Water Environment Research* [online]. 2012, **84**(4) [cit. 2020-12-16]. ISSN 1061-4303. Dostupné z: [doi:10.2175/106143012x13347678384440](https://doi.org/10.2175/106143012x13347678384440)
- [6] MONFET, Evelyne, Geneviève AUBRY a Antonio Avalos RAMIREZ. *Nutrient removal and recovery from digestate: a review of the technology* [online]. 2018 [cit. 2021-02-17]. ISSN 17597277. Dostupné z: [doi:10.1080/17597269.2017.1336348](https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336348)
- [7] BIRD, Amanda R. Evaluation of the Feasibility of Struvite Precipitation from Domestic Wastewater as an Alternative Phosphorus Fertilizer Resource. *Master's thesis, University of San Francisco* [online]. 2015 [cit. 2021-03-04]. ISSN 10637729. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/216980201.pdf>
- [8] SCHLESINGER, Mark E. The thermodynamic properties of phosphorus and solid binary phosphides. *Chemical Reviews* [online]. 2002, **102**(11) [cit. 2020-12-07]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: [doi:10.1021/cr000039m](https://doi.org/10.1021/cr000039m)
- [9] *Principal compounds* [online]. [cit. 2020-12-20]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/phosphorus-chemical-element/Principal-compounds>
- [10] BIO BY DELOITTE. Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) [online]. 2020, 819 [cit. 2020-12-20]. Dostupné z: https://rmis.jrc.ec.europa.eu/uploads/CRM_2020_Factsheets_critical_Final.pdf
- [11] The phosphorus cycle. *Khan Academy* [online]. [cit. 2020-12-22]. Dostupné z: <https://www.khanacademy.org/science/biology/ecology/biogeochemical-cycles/a/the-phosphorous-cycle>
- [12] The phosphorus cycle. *Science Learning Hub* [online]. 2013 [cit. 2020-12-22] Dostupné z: <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/961-the-phosphorus-cycle>
- [13] EUROPEAN COMMISSION. Communication from the Commission: On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative. *Official Journal of the European Union*. 2014. ISSN 10986596.

- [14] About the European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP). *European Sustainable Phosphorus Platform* [online]. [cit. 2021-01-13]. Dostupné z: <https://www.phosphorusplatform.eu/platform/about-espp>
- [15] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2020* [online]. 2020 [cit. 2021-01-13]. ISBN 978-1-4113-4362-7. Dostupné z: <https://doi.org/10.3133>
- [16] SHASHI, Kumar. *The Coming Global Shortage of Phosphorus and How You Can Invest In It* [online]. 2016. [cit. 2021-01-17]. Dostupné z: <https://dollarsandsense.sg/5-practical-gifts-to-buy-for-5-important-people-this-christmas/>
- [17] Rock Phosphate Monthly Price. *index mundi* [online]. [cit. 2021-03-21]. Dostupné z: <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate&months=180>
- [18] PHOSPHATE FERTILIZERS. *INDORAMA CORPORATION* [online]. [cit. 2021-01-17]. Dostupné z: <https://www.indorama.com/products/phosphate-fertilizers>
- [19] *World fertilizer trends and outlook to 2022* [online]. 2020. [cit. 2020-12-20]. Dostupné z: [doi:10.4060/ca6746en](https://doi.org/10.4060/ca6746en)
- [20] Česká fosforová platforma. *Organizace pro udržitelné hospodaření s fosforem* [online]. [cit. 2021-04-02]. Dostupné z: <http://fosforovaplatforma.cz/>
- [21] ČESKÁ BIOPLYNOVÁ ASOCIACE. Strategická výzkumná agenda oboru bioplyn [online]. 2014 [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: http://www.czba.cz/files/ceska-biopllynova-asociace/uploads/files/SVA_CzBA_2014_FINAL.pdf
- [22] KÁRA, Jaroslav, Zdeněk PASTOREK a Evžen PŘIBYL. *Výroba a využití bioplynu v zemědělství*. 1. vyd. Praha: VÚZT, v.v.i, 2007. ISBN 978-80-86884-28-8.
- [23] DROSG, Bernhard, Werner FUCHS, Teodorita AL SEADI, Michael MADSEN a Bernd LINKE. *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing* [online]. 2015 [cit. 2021-02-13]. ISBN 9781910154168. Dostupné z: [http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/Technical Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf](http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/Technical%20Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf)
- [24] CORDEN, Caspar, Kastalie BOUGAS, Ellen CUNNINGHAM, David TYRER, Julius KREISSIG, Elisabeth ZETTI, Edgar GAMERO, Ros WILDEY a Mike CROOKES. Digestate and compost as fertilisers: Risk assessment and risk management options. *Wood Environment & Infrastructure Solutions UK Limited* [online]. 2019, (February), 463 [cit. 2021-01-13]. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/pdf/40039 Digestate and Compost RMOA - Final report i2_20190208.pdf](https://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/pdf/40039%20Digestate%20and%20Compost%20RMOA%20-%20Final%20report%20i2_20190208.pdf)
- [25] MONLAU, F., C. SAMBUSITI, E. FICARA, A. ABOULKAS, A. BARAKAT a H. CARRÈRE. *New opportunities for agricultural digestate valorization: Current situation and perspectives* [online]. 2015 [cit. 2021-01-27]. ISSN 1754-5706. Dostupné z: [doi:10.1039/c5ee01633a](https://doi.org/10.1039/c5ee01633a)
- [26] Zemědělská bioplynová stanice Bořetice [online]. 2015, 1–5 [cit. 2020-12-27]. Dostupné z: https://agrikomp.com/images/cs-CZ/pdf/Nauna_stezka_Boetice_1.pdf
- [27] CZBA. Strategická výzkumná agenda oboru bioplyn 2014 [online]. 2014 [cit. 2020-12-27]. Dostupné z: http://www.czba.cz/files/ceska-biopllynova-asociace/uploads/files/SVA_CzBA_2014_FINAL.pdf
- [28] Digestát pokaždé jinak. *Biom: Časopis o energii, co roste* [online]. 2020, 16 [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: <https://czbiom.cz/wp->

- content/uploads/2020_01_WEB.pdf
- [29] *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č.2003/2003 ze dne 13. října 2003 o hnojivech.*
 - [30] DVORÁČEK, Tomáš. *Tekutý digestát (fugát)* [online]. [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/obrazek/tekuty-digestat-fugat>
 - [31] *Vyhláška č. 474/2000 Sb., Vyhláška Ministerstva zemědělství o stanovení požadavků na hnojiva.*
 - [32] *Vyhláška č. 377/2013 Sb., Vyhláška o skladování a způsobu používání hnojiv.*
 - [33] QUETSCHPROFI: SEPARÁTOR PRO BIOPLYNOVÉ STANICE. *agriKomp Bohemia s.r.o.* [online]. [cit. 2020-12-21]. Dostupné z: https://agrikomp.com/images/cs-CZ/pdf/separator_letak.pdf
 - [34] High Performance Dewatering Squeezer. *TiM: Shredding & Dewatering* [online]. [cit. 2020-12-21]. Dostupné z: <https://shredding-machine.com/index.php/product/dewatering-screw-press/>
 - [35] DEKANTAČNÍ ODSŘEDIVKY: Řešení pro ČOV. *Asio: čištění a úprava vod* [online]. [cit. 2020-12-21]. Dostupné z: https://www.asio.cz/?download=/_dekantacni-odstredivky/dekantacni-odstredivka-cz-prospekt.pdf
 - [36] MIKLAS, V. *Integrace technologie pro zahušťování digestátu v bioplynové stanici.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 139 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.
 - [37] HEVIÁNKOVÁ, Silvie, Miroslav KYNCL a Jana KODYMOVÁ. Study and Research on Cleaning Procedures of Anaerobic Digestion Products / Studium A Výzkum Postupů Čištění Anaerobní Digesce. *GeoScience Engineering* [online]. 2016, **60**(4) [cit. 2021-02-21]. ISSN 18025420. Dostupné z: doi:10.1515/gse-2015-0005
 - [38] JEŘÁBKOVÁ, Julie a Renata DUFFKOVÁ. Využití digestátu jako hnojiva. *Biom.cz* [online]. [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-digestatu-jako-hnojiva>
 - [39] *Zákon č. 156/1998 Sb., Zákon o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech).*
 - [40] *Nařízení vlády č. 262/2012 Sb., Nařízení vlády o stanovení zranitelných oblastí a akčním programu.*
 - [41] *Zákon č. 254/2001 Sb., Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon).*
 - [42] SIEDE S., BEIER C., KUMAR G., Lystad L. Digestate as Fertilizer. *German Biogas Association.* 2018.
 - [43] DOŠEK, Michal, Marek HOLBA a Michal ČERNÝ. *Technologie vs. fermentační zbytek* [online]. 2015 [cit. 2020-01-11]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2015/prispevky/033.pdf>
 - [44] LEELA, Sheeja, Jayappriyan Kothilmozhian RANISHREE, Ramesh Kannan PERUMAL a Rengasamy RAMASAMY. Characterization of Struvite Produced by an Algal Associated Agarolytic Bacterium *Exiguobacterium aestuarii* st. SR 101. *Journal of Pure and Applied Microbiology* [online]. 2019, **13**(2) [cit. 2020-12-30]. ISSN 2581690X. Dostupné z: doi:10.22207/JPAM.13.2.64
 - [45] *Struvite Mineral Data* [online]. [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Struvite.shtml#.YEP7j06g9PY>
 - [46] MUNCH, E. V. a K. BARR. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research* [online].

- 2001, **35**(1) [cit. 2020-12-30]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(00)00236-0
- [47] *Removing Struvite from Wastewater Systems* [online]. [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://modernpumpingtoday.com/removing-struvite-from-wastewater-systems/>
- [48] SHASHVATT, U., H. ARIS a L. BLANEY. Evaluation of Animal Manure Composition for Protection of Sensitive Water Supplies Through Nutrient Recovery Processes. In: *Chemistry and Water: The Science Behind Sustaining the World's Most Crucial Resource* [online]. 2017. [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809330-6.00013-1
- [49] WASTEWATER LIFT STATION STRUVITE REMOVAL. *Apex Engineering Products Corporation* [online]. [cit. 2021-01-25]. Dostupné z: <https://www.apexengineeringproducts.com/portfolio/wastewater-lift-station-struvite-removal/>
- [50] HUANG, Haiming, Ding Ding ZHANG, Jing LI, Guojun GUO a Shoufeng TANG. Phosphate recovery from swine wastewater using plant ash in chemical crystallization. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, **168** [cit. 2021-01-25]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.042
- [51] SHU, L., P. SCHNEIDER, V. JEGATHEESAN a J. JOHNSON. *An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant* [online]. 2006 [cit. 2021-01-25]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2005.11.005
- [52] BUNCE, Joshua T., Edmond NDAM, Irina D. OFITERU, Andrew MOORE a David W. GRAHAM. *A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems* [online]. 2018 [cit. 2020-01-21]. ISSN 2296665X. Dostupné z: doi:10.3389/fenvs.2018.00008
- [53] Klady a zápory technologických procesů pro recyklaci a odstranění fosforu z povrchových a odpadních vod. *Asio: čištění a úprava vod*. [online]. 2012 [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: <https://www.asio.cz/cz/79.klady-a-zapory-technologickych-procesu-pro-recyklaci-a-odstraneni-fosforu-z-povrchovych-a-odpadnich-vod>
- [54] DOLEJŠ, Petr. *Příručka pro čištění a úpravu vody*. Přerov: KEMIFLOC, 1996.
- [55] USEPA. Biological Nutrient Removal Processes and Costs. *Journal of Experimental Psychology: General*. 2007, **136**(1). ISSN 10986596.
- [56] TCHOBANOGLOUS, GEORGE BURTON, Franklin L. a H. David STENSEL. *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse, 4th edition*. 2002. ISSN 0191-2615.
- [57] SCHONBERG, Andreas, Harald RAUPENSTRAUCH a Christoph PONAK. *Recovery of Phosphorus in Sewage Sludge* [online]. Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018 [cit. 2021-01-20]. ISBN 978-3-944310-42-8. Dostupné z: https://www.vivis.de/wp-content/uploads/WM8/2018_wm_395-406_schoenberg.pdf
- [58] ROSKOSCH, Andrea a Patric HEIDECKE. *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland* [online]. B.m.: Umweltbundesamt, 2018 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/07/180425_uba_fb_klaerschamm_bf_low.pdf
- [59] BAROŠ, Martin, Jitka ŠRÁMKOVÁ, Václav STANĚK, František RENGGER a Jaromír KALOUS. *Analytická chemie I*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra analytické chemie, 2004.

- [60] REGY, Sylvia, Denis MACIN, Jean Paul KLEIN a Joseph LIETO. Phosphate Recovery By Struvite Precipitation in a Stirred Reactor. *Ceep* [online]. 2001, **02** [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: <https://phosphorusplatform.eu/images/download/Regy-Mangin-Lagep-Report-struvite-precipitation-2001.pdf>
- [61] VIDLÁŘOVÁ, Petra. Studium vybraných možností nakládání s digestátem a fugátem [online]. Ostrava, 2015 [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/108032>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
- [62] BHUIYAN, M. I.H., D. S. MAVINIC a R. D. BECKIE. A solubility and thermodynamic study of struvite. *Environmental Technology* [online]. 2007, **28**(9) [cit. 2021-02-16]. ISSN 09593330. Dostupné z: doi:10.1080/09593332808618857
- [63] BUBE, Kurt. Über Magnesiumammoniumphosphat. *Zeitschrift für Analytische Chemie* [online]. 1910, **49**(9–10) [cit. 2021-02-16]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/BF01306233020-12-30
- [64] TAYLOR, A. W., A. W. FRAZIER a E. L. GURNEY. Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates. *Transactions of the Faraday Society* [online]. 1963, **59** [cit. 2021-01-11]. ISSN 00147672. Dostupné z: doi:10.1039/tf9635901580
- [65] BURNS, J. R. a B. FINLAYSON. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *Journal of Urology* [online]. 1982, **128**(2) [cit. 2021-01-11]. ISSN 00225347. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-5347(17)52952-3
- [66] BUCHANAN, J. R., C. R. MOTE a R. B. ROBINSON. Thermodynamics of struvite formation. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* [online]. 1994, **37**(2) [cit. 2021-01-11]. ISSN 00012351. Dostupné z: doi:10.13031/2013.28121
- [67] BRIDGER, G. L., Murrell L. SALUTSKY a R. W. STAROSTKA. Micronutrient Sources, Metal Ammonium Phosphates as Fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 1962, **10**(3) [cit. 2021-03-05]. ISSN 15205118. Dostupné z: doi:10.1021/jf60121a006
- [68] BOOKER, N. A., A. J. PRIESTLEY a I. H. FRASER. Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology (United Kingdom)* [online]. 1999, **20**(7) [cit. 2021-03-05]. ISSN 1479487X. Dostupné z: doi:10.1080/09593332008616874
- [69] ESCUDERO, Ania, Fernando BLANCO, Arrate LACALLE a Miriam PINTO. Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2015, **3**(1) [cit. 2021-03-05]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2015.01.004
- [70] SICILIANO, A., M. A. STILLITANO a S. DE ROSA. Increase of the anaerobic biodegradability of olive mill wastewaters through a pre-treatment with hydrogen peroxide in alkaline conditions. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2015, **55**(7) [cit. 2021-03-05]. ISSN 19443986. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2014.928797
- [71] SICILIANO, Alessio, Carlo LIMONTI, Sanjeet MEHARIYA, Antonio MOLINO a Vincenza CALABRÒ. Biofuel production and phosphorus recovery through an integrated treatment of agro-industrial waste. *Sustainability (Switzerland)* [online]. 2018, **11**(1) [cit. 2021-03-05]. ISSN 20711050. Dostupné z: doi:10.3390/su11010052

- [72] TAO, Wendong, Kazi P. FATTAH a Matthew P. HUCHZERMEIER. *Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances* [online]. 2016 [cit. 2021-03-10]. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2015.12.006
- [73] KORCHEF, Atef, Hassidou SAIDOU a Mohamed Ben AMOR. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **186**(1) [cit. 2021-02-01]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.045
- [74] SÝKOROVÁ, Eva. *Odstraňování fosforu z odpadních vod a jeho opětovné získávání ve formě struvitu*. Praha, 2014, 178 s. Disertační práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochany a prostředí. Vedoucí práce Doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
- [75] BUCHANAN, J. R., C. R. MOTE a R. B. ROBINSON. Struvite control by chemical treatment. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* [online]. 1994, **37**(4) [cit. 2021-02-01]. ISSN 00012351. Dostupné z: doi:10.13031/2013.28211
- [76] SICILIANO, A. a S. DE ROSA. Recovery of ammonia in digestates of calf manure through a struvite precipitation process using unconventional reagents. *Environmental Technology (United Kingdom)* [online]. 2014, **35**(7) [cit. 2021-01-01]. ISSN 1479487X. Dostupné z: doi:10.1080/09593330.2013.853088
- [77] TÜNAY, Olcay, Isik KABDASLI, Derin ORHON a Saadettin KOLÇAK. Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. In: *Water Science and Technology* [online]. 1997 [cit. 2021-02-02]. ISSN 02731223. Dostupné z: doi:10.1016/S0273-1223(97)00391-0
- [78] HAO, Xiaodi, Chongchen WANG, Mark C.M. VAN LOOSDRECHT a Yuansheng HU. *Looking beyond struvite for P-recovery* [online]. 2013 [cit. 2021-02-03]. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es401140s
- [79] OHLINGER, K. N., T. M. YOUNG a E. D. SCHROEDER. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research* [online]. 1998, **32**(12) [cit. 2021-02-03]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(98)00123-7
- [80] SICILIANO, A., C. RUGGIERO a S. DE ROSA. A new integrated treatment for the reduction of organic and nitrogen loads in methanogenic landfill leachates. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2013, **91**(4) [cit. 2021-02-03]. ISSN 09575820. Dostupné z: doi:10.1016/j.psep.2012.06.008
- [81] RYU, Hong Duck, Yeon Duk CHOO, Min Koo KANG a Sang Ill LEE. Integrated application of struvite precipitation and biological treatment in treating autothermal thermophilic aerobic digestion supernatant liquid. *Environmental Engineering Science* [online]. 2014, **31**(4) [cit. 2021-02-03]. ISSN 15579018. Dostupné z: doi:10.1089/ees.2013.0313
- [82] BORGERDING, Joseph. PHOSPHATE DEPOSITS IN DIGESTION SYSTEMS. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 1972, **44**(5). ISSN 00431303.
- [83] AAGE, H. K., B. L. ANDERSEN, A. BLOM a I. JENSEN. The solubility of struvite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. 1997, **223**(1–2) [cit. 2021-02-07]. ISSN 02365731. Dostupné z: doi:10.1007/BF02223387
- [84] KABDAŞLI, Işık a Olcay TÜNAY. *Nutrient recovery by struvite precipitation, ion exchange and adsorption from source-separated human urine—a review* [online]. 2018 [cit. 2021-02-07]. ISSN 21622523. Dostupné z: doi:10.1080/21622515.2018.1473504
- [85] LHOTSKÝ, Ondřej, Luboš ZÁPOTOCKÝ, Marek ŠVÁB a Tereza HUDCOVÁ.

- Srážení struvitu pro recyklaci nutrient_ z odpadních vod: Vliv pH a kinetika procesu v modelových systémech. *WASTE FORUMs*. 2013, (2), 120–127.
- [86] QUINTANA, M., E. SÁNCHEZ, M. F. COLMENAREJO, J. BARRERA, G. GARCÍA a R. BORJA. Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2005, **111**(1) [cit. 2021-02-08]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2005.05.005
- [87] LIU, Xiaoning, Zhengyi HU, Jing MU, Haixing ZANG a Li LIU. Phosphorus recovery from urine with different magnesium resources in an air-agitated reactor. *Environmental Technology (United Kingdom)* [online]. 2014, **35**(22) [cit. 2021-03-10]. ISSN 1479487X. Dostupné z: doi:10.1080/09593330.2014.921732
- [88] OHLINGER, Kurt N., P.E., Thomas M. YOUNG a Edward D. SCHROEDER. Kinetics Effects on Preferential Struvite Accumulation in Wastewater. *Journal of Environmental Engineering* [online]. 1999, **125**(8) [cit. 2021-03-10]. ISSN 07339372. Dostupné z: doi:10.1061/(asce)0733-9372(1999)125:8(730)
- [89] PASTOR, L., D. MANGIN, R. BARAT a A. SECO. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. *Bioresource Technology* [online]. 2008, **99**(14) [cit. 2021-03-13]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2007.12.003
- [90] LE CORRE, K. S., E. VALSAMI-JONES, P. HOBBS a S. A. PARSONS. *Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review* [online]. 2009 [cit. 2021-03-13]. ISSN 10643389. Dostupné z: doi:10.1080/10643380701640573
- [91] LEE, S. I., S. Y. WEON, C. W. LEE a B. KOOPMAN. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere* [online]. 2003, **51**(4). [cit. 2021-03-14]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/S0045-6535(02)00807-X
- [92] ULUDAG-DEMIRER, S., G. N. DEMIRER a S. CHEN. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry* [online]. 2005, **40**(12) [cit. 2021-03-16]. ISSN 13595113. Dostupné z: doi:10.1016/j.procbio.2005.02.028
- [93] GUNAY, Ahmet, Dogan KARADAG, Ismail TOSUN a Mustafa OZTURK. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **156**(1–3), 619–623 [cit. 2021-03-16]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.067
- [94] LIU, Bianxia, Apostolos GIANNIS, Jiefeng ZHANG, Victor W.C. CHANG a Jing Yuan WANG. Characterization of induced struvite formation from source-separated urine using seawater and brine as magnesium sources. *Chemosphere* [online]. 2013, **93**(11) [cit. 2021-03-16]. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.025
- [95] UENO, Y. a M. FUJII. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology (United Kingdom)* [online]. 2001, **22**(11) [cit. 2021-03-16]. ISSN 1479487X. Dostupné z: doi:10.1080/09593332208618196
- [96] FATTAH, K. P., Y. ZHANG, D. S. MAVINIC a F. A. KOCH. Use of carbon dioxide stripping for struvite crystallization to save caustic dosage: Performance at pilotscale operation. *Canadian Journal of Civil Engineering* [online]. 2010, **37**(9) [cit. 2021-03-18]. ISSN 03151468. Dostupné z: doi:10.1139/L10-055
- [97] EZQUERRO, Ander. *Struvite Precipitation and biological dissolution* [online].

2010. Royal Institute of Technology. [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:503781/FULLTEXT01.pdf>
- [98] MUYS, Maarten, Rishav PHUKAN, Günter BRADER, Abdul SAMAD, Michele MORETTI, Barbara HAIDEN, Sylvain PLUCHON, Kees ROEST, Siegfried E. VLAEMINCK a Marc SPILLER. A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. *Science of the Total Environment* [online]. 2021, **756** [cit. 2021-04-02]. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.143726
- [99] *Ostara: Nutrient Management Solutions* [online]. [cit. 2021-04-02]. Dostupné z: <https://ostara.com/nutrient-management-solutions/>
- [100] GYSIN, Andrea, Derek LYCKE a Steve WIRTEL. The Pearl® and WASSTRIP® processes (Canada). In: *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future – Removal and Recovery from Wastewater* [online]. 2018. [cit. 2021-04-02]. Dostupné z: doi:10.2166/9781780408361_359
- [101] YOSHIDA, Hiroko, Zhongtian LI, Gerhard FORSTNER a Rajeev GOEL. Full scale implementation of airprex phosphorus recovery and the development of a mechanistic process model in GPS-X™. In: *91st Annual Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference, WEFTEC 2018* [online]. 2019 [cit. 2021-04-02]. ISSN 19386478. Dostupné z: doi:10.2175/193864718825138745
- [102] *NuReSys: Nutrients Recovery System* [online]. [cit. 2021-04-02]. Dostupné z: <http://www.nuresys.be/index.html>
- [103] DESMIDT, Evelyn, Karel GHYSELBRECHT, Yang ZHANG, Luc PINOY, Bart VAN DER BRUGGEN, Willy VERSTRAETE, Korneel RABAEY a Boudewijn MEESCHAERT. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2015, **45**(4) [cit. 2021-04-24]. ISSN 15476537. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2013.866531
- [104] MONTAG, D, K GETHKE a J PINNEKAMP. A Feasible Approach of Integrating Phosphate Recovery as Struvite at Waste Water Treatment Plants. *Moving Forward. Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy* [online]. 2007. [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/228487254_A_feasible_approach_of_integrating_phosphate_recovery_as_struvite_at_waste_water_treatment_plants
- [105] FORREST, A. L., K. P. FATTAH, D. S. MAVINIC a F. A. KOCH. Optimizing Struvite Production for Phosphate Recovery in WWTP. *Journal of Environmental Engineering* [online]. 2008, **134**(5) [cit. 2021-04-24]. ISSN 07339372. Dostupné z: doi:10.1061/(asce)0733-9372(2008)134:5(395)
- [106] DOCKHORN, T. About the economy of phosphorus recovery. In: *International Conference on Nutrient Recovery*. 2009, s. 145–157.
- [107] GEERTS, Sam, Adrien MARCHI a Marjoleine WEEMAES. Full-scale phosphorus recovery from digested wastewater sludge in Belgium - Part II: Economic opportunities and risks. *Water Science and Technology* [online]. 2015, **71**(4) [cit. 2021-04-24]. ISSN 02731223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2014.509
- [108] Specifikace nerezových materiálů. *ARMAT spol. s.r.o.* [online]. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://armat.cz/pdf/specifikace-nerezovych-oceli-chemicke-slozeni.pdf>
- [109] MEDEK, J.: *Hydraulické pochody*. 3. vyd. Brno: VUT Brno, 2000. 339 s.. ISBN 80-214-0563-3.

- [110] Chlorid hořečnatý hexahydrát. *PENTA s.r.o.* [online]. [cit. 2021-05-07]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/chlorid-horecnaty-hexahydrat-352>
- [111] Oxid hořečnatý lehký. *PENTA s.r.o.* [online]. [cit. 2021-05-07]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/oxid-horecnaty-lehky-655>
- [112] Hydroxid hořečnatý. *P-LAB* [online]. Dostupné z: <https://www.p-lab.cz/hydroxid-horecnaty>
- [113] Kyselina o-fosforečná 85 %. *PENTA s.r.o.* [online]. [cit. 2021-05-07]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/kyselina-o-fosforecna-85--499>
- [114] Hydrogenfosforečnan disodný dodekahydrát. *PENTA s.r.o.* [online]. [cit. 2021-05-07]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/hydrogenfosforecnan-disodny-dodekahydrat-283>
- [115] Hydroxid sodný perličky. *PENTA s.r.o.* [online]. [cit. 2021-05-07]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/hydroxid-sodny-perlicky-2117>
- [116] Hydroxid draselný pecky. *PENTA s.r.o.* [online]. [cit. 2021-05-07]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/hydroxid-draselny-pecky-303>
- [117] LORICK, Dag, Biljana MACURA, Marcus AHLSTRÖM, Anders GRIMVALL a Robin HARDER. *Effectiveness of struvite precipitation and ammonia stripping for recovery of phosphorus and nitrogen from anaerobic digestate: a systematic review* [online]. 2020 [cit. 2021-05-19]. ISSN 20472382. Dostupné z: doi:10.1186/s13750-020-00211-x
- [118] WATTS, John F. a John WOLSTENHOLME. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* [online]. 2003 [cit. 2021-05-19]. Dostupné z: doi:10.1002/0470867930
- [119] WEI, Lin, Tianqiu HONG, Zhenhu HU, Lei LUO, Qiang ZHANG a Tianhu CHEN. Modeling surface acid-base properties of struvite crystals synthesized in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2018, **553** [cit. 2021-05-19]. ISSN 18734359. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2018.05.035

Seznam obrázků

Obr. 1.1 Koloběh fosforu [12].....	16
Obr. 1.2 Ceny fosforitu uvedené v Kč za tunu [17]	19
Obr. 1.3 Zdroje a použití fosforitu a fosforu v EU [10].....	19
Obr. 1.4 Tekutá frakce digestátu – fugát [30].....	23
Obr. 1.5 Šnekový lis [34].....	24
Obr. 1.6 Dekantační odstředivka [35]	25
Obr. 1.7 Schéma základních technologií k úpravě fermentačního zbytku [43]	27
Obr. 1.8 Krystaly struvitu z odpadní vody [47]	27
Obr. 1.9 Ucpání zpětného ventilu struvitem [49].....	28
Obr. 2.1 Anaerobní reaktor – metoda EBPR [7]	30
Obr. 2.2 Shrnutí technologií určených k recyklaci fosforu [5].....	32
Obr. 3.1 Vývoj přesycení [60]	37
Obr. 3.2 Technologie společnosti Ostara [99].....	44
Obr. 3.3 Technologie AirPrex [74]	45
Obr. 3.4 Technologie NuReSys [103]	45
Obr. 3.5 Proces systému PRISA [104]	46
Obr. 4.1 Model experimentálního zařízení.....	49
Obr. 4.2 Zkonstruované experimentální zařízení.....	50
Obr. 4.3 Detail kuželového dna	50
Obr. 4.4 Hlavní rozměry zařízení.....	51
Obr. 4.5 Detail svislé a podélné přepážky zařízení.....	52
Obr. 4.6 Míchadlo se šikmo skloněnými lopatkami.....	52
Obr. 4.7 Jednotlivé prvky míchadla – a) stejnosměrný motor, b) rozvodová skříň s frekvenčním měničem.....	53
Obr. 4.8 Narážky	54
Obr. 4.9 Detail těsnění a víka – a) těsnění, b) víko.....	54
Obr. 4.10 Vstup a výstup vody – a) vstup, b) výstup	55
Obr. 4.11 Připojený odporový teploměr	56
Obr. 4.12 Sáčkový filtr od firmy České filtry	56
Obr. 4.13 Konstrukce celého zařízení	58
Obr. 5.1 Jednoduché schéma procesu srážení struvitu na vytvořeném zařízení.....	61
Obr. 5.2 Míchaná nádoba s fugátem	62
Obr. 5.3 Ucpaný sáčkový filtr.....	63
Obr. 5.4 Odebrané vzorky – a) filtrace po 4 hodinách, b) filtrace po 24 hodinách – ředěno vodou, c) filtrace po 24 hodinách – bez úpravy, d) filtrace po 24 hodinách – proplachováním	64
Obr. 5.5 Filtrace proplachováním nádoby.....	64
Obr. 5.6 Povrchové vlastnosti struvitových krystalů syntetizovaných ve vodném roztoku [119].....	65
Obr. 5.7 Povrchové vlastnosti struvitových krystalů získány experimentem, analyzovány metodou XPS.....	66

Seznam tabulek

Tabulka 1.1 Souhrn celosvětové těžby a rezerv za rok 2018 a 2019 [15]	17
Tabulka 1.2 Souhrn celosvětové těžby a rezerv za rok 2018 a 2019 [15] – pokračování	18
Tabulka 1.3 Poptávka po fosforečnanových hnojivech [19]	20
Tabulka 1.4 Poptávka po fosforu pro jiné použití než hnojiva [19]	20
Tabulka 1.5 Typické složení digestátu ze zemědělské bioplynové stanice [25]	22
Tabulka 1.6 Distribuce složek digestátu mezi fugát a separát [36]	25
Tabulka 1.7 Přehled limitních hodnot rizikových prvků ve hnojivech [31]	26
Tabulka 3.1 Hodnoty součinu rozpustnosti struvitu a koncentrace iontů k jejímu dosažení dle různých literárních zdrojů	38
Tabulka 3.2 Uvažované peněžní toky studie zabývající se technologií srážení struvitu v Belgii, Leuvenu [107]	48
Tabulka 5.1 Cena činidel používaných při srážení struvitu	59
Tabulka 5.2 Vstupní vlastnosti a koncentrace jednotlivých složek fugátu BPS Dříteč	60
Tabulka 5.3 Molární poměry ve vzorku fugátu	60
Tabulka 5.4 Nastavené parametry pro experiment	61

Seznam zkratek a symbolů

Seznam zkratek	
Zkratka	Význam
BNR	Metoda biologického odstraňování živin
BPS	Bioplynová stanice
ČFP	Česká fosforová platforma
ČOV	Čistírna odpadních vod
DAP	Hydrogenfosforečnan amonný
EBPR	Metoda vylepšeného biologického odstraňování fosforu
EU	Evropská unie
FAO	Food and Agriculture Organization
MAP	Hořečnato-amonný fosfát
NPK	Hnojivo obsahující dusík, fosfor a draslík
PAC	Polyaluminium chlorid
SSP	Jednoduchý superfosfát (hnojivo)
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Seznam symbolů		
Symbol	Význam	Jednotka
b	Šířka narážky	m
D	Průměr vnější válcové části nádoby	m
H	Výška hladiny	m
K_{sp}	Součin rozpustnosti	-
pK_{sp}	Konstanta součinu rozpustnosti	-
t_G	Doba růstu	h
t_{ind}	Indukční čas	h
t_N	Doba nukleace	h

Seznam příloh

Příloha 1 – Výkres sestavy